

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Stampaggio a compressione di capsule in PLA:
influenza dei parametri di processo su proprietà
chimico-fisiche e performance**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea Preti

RELATORE

Chiar.mo Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Dott. Cristian Spadoni

Abstract

Coffee capsules are single-dose devices that have the purpose of protecting coffee from oxygen and moisture and allowing the coffee to be dispensed in a coffee machine. The capsules can be made of aluminum or polyolefin or bio-based plastic material.

Several Nespresso compatible capsules based on PLA (biodegradable and compostable whose monomer is obtained from renewable sources) were produced using the continuous compression molding technique to reduce the operating temperature (necessary to reduce the degradation of PLA). The formulation of the capsules includes PLA (1: Ingeo™ biopolymer 3260HP; or 2: Ingeo™ biopolymer 3100HP), “AM” as mineral additive to increase the thermal and stiffness resistance as well as the oxygen impermeability and an organic additive “AO” to allow the separation of the capsules from the mold.

Some process parameters were changed during the internship, like capsule geometry, composition, mold temperature ($T_{cav.}/T_{pun.}$), cycle time (t_c) and storage conditions to check their effects on the performance in the dispensing machine evaluated using a proposed Capsule Index. Indeed, in principle these parameters can affect the degree of crystallinity and the barrier properties (evaluated with MOCON) and it was necessary to find out which set of parameters would have led to best performances. The only parameter that had effects on the barrier properties was found to be AM because an increase in its concentration led to a decrease in the OTR value.

Capsule of group 15 was found to be the best performing capsule, due to the optimal parameters chosen, and was characterized by DSC and DMA tests (temperature ramp and stress/strain curves).

We also looked for an alternative method to the DSC for determining the degree of crystallinity (due to “long analysis time”). Correlation tests between FT-IR ATR, Mohr Balance and DSC showed that it would be more useful continuing with the DSC method.

INDICE

1. Introduzione.....	1
1.1 Il caffè.....	1
1.1.2 Commercializzazione del caffè.....	1
1.1.3 Mercato del caffè monodose.....	3
1.1.4 Capsule per il caffè.....	4
1.1.4.1 Materiali per la produzione delle capsule.....	6
1.2 Acido Polilattico (PLA).....	8
1.2.1 Acido Lattico.....	10
1.2.2 Polimerizzazione.....	11
1.2.3 Degradazione del PLA.....	14
1.2.4 Tecnologie di lavorazione del PLA.....	15
1.2.5 Additivazione del PLA.....	28
2. SCOPO.....	29
3. MATERIALI E METODI.....	31
3.1 Materiali utilizzati.....	31
3.1.1 PLA.....	31
3.1.2 Additivi.....	31
3.2 Metodiche.....	32
3.2.1 Stampaggio a compressione di capsule in PLA additivate.....	32
3.2.2 FT-IR ATR.....	33
3.2.3 Calorimetria a scansione differenziale.....	36
3.2.4 Bilancia di Mohr – Determinazione densimetrica.....	39
3.2.5 Test delle performance delle capsule in “macchina U”.....	41
3.2.6 Test condizioni di stoccaggio in Stufa.....	42
3.2.7 Test proprietà barriera a O₂.....	43
3.2.8 Analisi Dinamico-Meccaniche.....	44

4. RISULTATI E DISCUSSIONE	46
4.1 Capsule in PLA prodotte per stampaggio a compressione.....	46
4.2 Confronto tra metodi per la determinazione del grado di cristallinità	49
4.2.1 Confronto DSC / FT-IR ATR.....	49
4.2.2 Confronto DSC / Bilancia di Mohr	51
4.2.3 Scelta del metodo	53
4.3 Variazione dei parametri di processo	53
4.3.1 Geometria.....	56
4.3.2 Composizione.....	57
4.3.2.1 Effetto della variazione del PLA	58
4.3.2.2 Effetto della variazione dell'additivo minerale	59
4.3.2.3 Effetto della variazione dell'additivo organico.....	61
4.3.3 Temperatura dello stampo	62
4.3.4 Tempo ciclo	64
4.3.5 Condizioni di stoccaggio	66
4.4 Oxygen Transmission Rate.....	68
4.5 Scelta della capsula più performante	70
4.6 Caratterizzazione della capsula più performante	70
4.6.1 Caratterizzazione mediante DSC.....	71
4.6.2 Caratterizzazione mediante DMA	73
4.6.2.1 Rampe di temperatura.....	74
4.6.2.2 Stress / Strain	78
5. CONCLUSIONI	83
6. BIBLIOGRAFIA	86

1. INTRODUZIONE

1.1 Il caffè

Il caffè è il bene di consumo più commercializzato al mondo dopo il petrolio. La produzione mondiale di caffè nell'annata 2017/2018 è risultata essere di circa 160 milioni di sacchi (un sacco di caffè equivale, in media, a 60 kg) mentre quella stimata per l'annata 2018/2019 è addirittura superiore (171.2 milioni di sacchi) (Figura 1) (USDA, 2018).

Come si nota in Figura 1 il maggiore produttore di caffè è il Brasile con una percentuale superiore al 30% del totale. Vietnam, Colombia ed Indonesia sono gli altri principali produttori di caffè che insieme arrivano quasi ad eguagliare i circa 60 milioni di sacchi di caffè prodotti dal Brasile. Sono previsti infatti per la stagione 2018/19 29.9 milioni di sacchi per il Vietnam, 14.5 per la Colombia e 11.1 per l'Indonesia. Le previsioni suggeriscono un incremento di produzione del 5% ca per la prossima annata a fronte di un consumo di 163.2 milioni di sacchi.

Il 40% del caffè che giunge sul mercato è acquistato da multinazionali (commerciali) che si limitano ad una funzione di intermediazione tra esportatori e importatori, mentre il restante 60% è comprato da multinazionali (di trasformazione), il cui obiettivo è quello di vendere il caffè trattato e pronto al consumo (Grana, 2009). Alcuni esempi di grandi multinazionali rientranti in quest'ultima categoria sono: Nestlé (e la sua linea di capsule Nespresso), Keurig e Lavazza.

1.1.2 Commercializzazione del caffè

Fino a pochi anni fa sul mercato il caffè era commercializzato solamente in forma di macinato (per moka od espresso), caffè solubile o in grani. Attualmente invece il mercato ha subito una svolta storica con l'avvento del caffè porzionato monouso cioè del caffè in cialde e capsule.

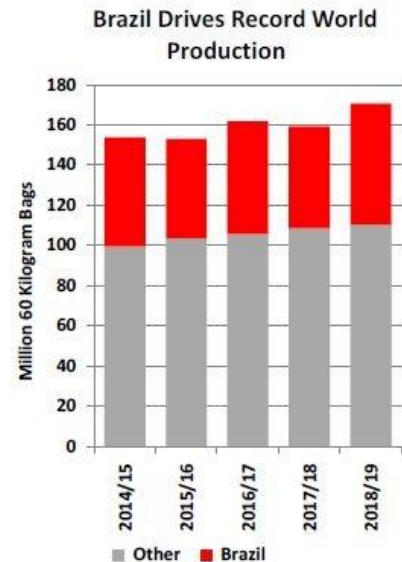


Figura 1- Produzione del caffè espressa in milioni di sacchi per le annate da 2014/15 a 2018/19 (stimata).

Le cialde (tipo E.S.E. Easy Serving Espresso) sono in genere costituite da un involucro di fogli di cellulosa al cui interno si trova una porzione di caffè (in genere 7 g).

Le capsule invece hanno forma cilindrica e vengono prodotte in atmosfera protetta. Queste prevedono una fase riempimento con un quantitativo di caffè compreso tra i 5 e 7 g ed una di saldatura di un film protettivo (*lid*) in alluminio o materiale biodegradabile. Le capsule possono essere fatte in alluminio o materiale plastico di origine naturale o poliolefinica.

Al momento quello del caffè monodose è un settore mondiale in forte crescita che va via via soppiantando i sistemi tradizionali di erogazione del caffè, sia nelle case sia negli ambienti lavorativi. Questo accade perché utilizzando questo sistema si eroga il caffè in modo veloce, pulito, pratico e di qualità paragonabile a quella degli standard qualitativi dei consumatori.

Se si considera ad esempio il mercato italiano i dati Fipe (federazione italiana pubblici esercizi) ci dicono come il 97% delle persone adulte consuma quotidianamente caffè. Ogni giorno, in media, nei bar sono prodotte 175 tazzine, che valgono il 32,5% del fatturato complessivo di un esercizio di medie dimensioni. Il consumo interno, pari a 6 miliardi di tazzine all'anno, è coperto secondo i dati Cerved (il più grande Information Provider in Italia) del 2016 quasi esclusivamente dal non decaffeinato, che ha coperto nello stesso anno il 95,5% del mercato. Un dato in crescita, visto che nel 2018 si stima arrivi al 95,8%. L'Italia, la cui produzione è cresciuta del 4,6% tra il 2016 e il dato stimato del 2018, è il quarto Paese al mondo per esportazione di caffè torrefatto dopo Stati Uniti, Germania e Belgio. Invece i principali Paesi importatori del nostro caffè sono Austria, Spagna e Germania (Beverfood, 2018).

Ulteriori dati a conferma dell'andamento positivo del mercato del caffè monodose arrivano da Ucimac (rappresenta i Costruttori Italiani di Macchine per Caffè Espresso ed Attrezzature per Bar) secondo cui il giro d'affari delle macchine per espresso nel 2016 è stato di 445 milioni con una crescita rispetto all'anno precedente del 4,7% dovuto soprattutto all'export (cresciuto del 3,8%) e una previsione pressoché analoga per il 2017 (+4,5%). Inoltre risulta in crescita anche il numero di caffè erogati dalle macchine distributrici automatiche. Secondo i dati di Confida (Associazione Italiana Distribuzione Automatica), nel 2017 il caffè traina un mercato che vale 3,5 miliardi di euro a fronte di 11,1 miliardi di consumazioni complessive. Questo dato comprende anche il porzionato, ossia il segmento delle capsule e delle cialde che nel 2017 ha fatturato 1,7 miliardi di euro con una crescita del 5,1%, frutto di 6,1 miliardi di consumazioni. Il parco macchine è aumentato dello 0,65% nel 2017, con oltre

810 mila “*vending machine*” installate in Italia, che fanno di essa il primo Paese in Europa (seguono la Francia con 590 mila unità e la Germania con 550 mila). I distributori sono diffusi per lo più nell’industria (35%), in uffici privati (15%), commercio (13%), scuola e università (13%), ospedali (11%), altro (13%) (Beverfood, 2018).

Il mercato del caffè porzionato si può dividere in tre grandi tipologie: cialde in carta; capsule in materiale plastico; capsule speciali, coperte da brevetto (sistemi chiusi), che possono essere utilizzate solo sulle macchinette dedicate.

Secondo un rapporto di Competitive Data (del 2017), il mercato italiano delle cialde e capsule di caffè nel 2016 ha espresso una disponibilità produttiva (produzione interna + import) di 1.094 Mln di euro (306Mln in export e 788 di domanda interna). La crescita del mercato interno a valore è stata del 5,8%, ma con andamento differenziato nei vari canali: +4,6% nel canale Famiglia, -4,5% nel canale OCS (*office coffee system*), +23,8% nel canale Ho.Re.Ca. (*Hotellerie-Restaurant-Café*) e ben +53.4% nel canale internet (acquisti online) (De Franco, 2017).

1.1.3 Mercato del caffè monodose

Il mercato del caffè monodose è prevalentemente dominato da grandi multinazionali che hanno sviluppato i rispettivi sistemi di erogazione (e le stesse capsule/cialde). Tuttavia, specialmente nell’ultimo periodo la parte di mercato in loro possesso è stata in parte erosa dall’avvento di un numero sempre maggiore di sistemi monodose compatibili (con le macchine già in commercio) provenienti da aziende più piccole che si sono lanciate nel settore.

Tra le aziende leader del mercato del caffè monodose si possono citare le seguenti (Beverfood2, 2018) (Griseri, 2015) (Elia, 2015):

- Nestlé: fondata nel 1866 a Vevey, in Svizzera, oggi l’azienda è leader mondiale in nutrizione, salute e benessere; è presente sul mercato del caffè monodose con due linee: Dolce Gusto, prodotta tramite Nescafé, e soprattutto le capsule a marchio Nespresso, sviluppate a partire dal 1970 e oggi di gran lunga le più vendute a livello mondiale; il fatturato totale realizzato nell’anno 2014 è stato di 19.539 milioni di euro, rendendo la Nestlé leader assoluto del mercato mondiale del caffè monodose.

- Jacobs Douwe Egberts (JDE): nata da una joint venture tra le aziende Mondelez International e Master Blenders, nel 2014 ha realizzato un fatturato di 5.781 milioni di euro, confermandosi al secondo posto, tra i gruppi leader del settore (quota di mercato di circa $\frac{1}{4}$ del valore di quella di Nestlé); è presente sul mercato, tra gli altri, con le capsule a marchio L'Or, Splendid, Caffè Hag.
- Keurig Green Mountain: detentrica dell'85% del mercato delle capsule da caffè in Nord America, l'azienda è presente sul mercato con 60 differenti brand, che vanno dal caffè ad altre bevande; il più importante è la K-cup, una delle prime capsule da caffè messe sul mercato. A livello mondiale l'azienda è terza nel settore del caffè monodose, con un fatturato che nel 2014 è stato pari a 3.477 milioni di euro.
- Lavazza: è fra i principali torrefattori mondiali, nel *retail* è il leader indiscusso sul mercato con una quota a valore superiore al 40%. Lavazza nel 2016 ha realizzato un fatturato di 1,9 miliardi di euro (di cui oltre il 60% realizzato all'estero) con circa 3 mila persone impiegate nel gruppo. Lavazza ha inventato il concetto di miscela, ovvero l'arte di combinare diverse tipologie e origini geografiche del caffè. L'azienda conta inoltre più di 25 anni di tradizione nel settore della produzione e della commercializzazione di sistemi e prodotti per il caffè porzionato, imponendosi come prima realtà italiana a lavorare sui sistemi a capsula espresso. Ad oggi Lavazza vanta un *brand* conosciuto in tutto il mondo. Il gruppo è attivo anche nel campo delle caffetterie a proprio marchio con le insegne Caffè di Roma e Lavazza Espression. Fanno parte del Gruppo Lavazza le aziende francesi Carte Noire ed ESP, la danese Merrild, la canadese Kicking Horse Coffee e l'italiana Nims.

1.1.4 Capsule per il caffè

Attualmente la varietà di capsule per il caffè in commercio è elevata. Infatti, se da un lato i colossi mondiali hanno realizzato i loro sistemi monodose (e le relative macchine per l'erogazione del caffè), dall'altro sono nati numerosi *brand* più piccoli che hanno messo sul mercato un ingente quantità di capsule compatibili con i sistemi di erogazione già sul mercato (cioè quelli delle multinazionali).

L'avvento delle capsule compatibili ha inizialmente creato un clima teso sfociato in controversie legali (vedi (Lorusso, 2013)). Il rigetto dei ricorsi, in special modo quello effettuato da Nestlé, ha portato alla varietà di marchi compatibili attualmente presenti sul mercato mondiale.

Tra le diverse tipologie presenti, le più utilizzate dai consumatori in Italia sono le seguenti:

- Capsule Nespresso e Nespresso compatibili;
- Capsule Nescafé Dolce Gusto e compatibili;
- Capsule Lavazza A Modo Mio e compatibili.

La tipologia più presente sul mercato, sia italiano che mondiale, è quella delle capsule Nespresso e Nespresso compatibili; in Tabella 1 sono elencati alcuni tipi di capsule compatibili con le macchine a marchio Nespresso realizzate da diversi produttori nel mondo.

Tabella 1 - Esempio di capsule di diversi produttori, in vari materiali presenti nei supermercati.

Produttore (marchio capsula)	Materiale	Capsula
Jacobs Douwe Egberts IT S.r.l. (Jacobs)	Alluminio	
Dallmayr (Capsa)	PP	
Caffè Borbone (Respresso)	-	
Caffè Vergnano 1882 (Èspresso Lungo)	Compostabile	

1.1.4.1 Materiali per la produzione delle capsule

Le capsule per il caffè sono state create per diversi scopi: dare la possibilità di avere un caffè “come al bar” ovunque ci sia una macchina per erogarlo; erogare in modo costante e pulito; evitare di dover mantenere il caffè a contatto con l’ossigeno, l’acqua e microrganismi come può accadere per il caffè in busta. Infatti il tipo di materiale in cui sono prodotte le capsule influisce sia sulle performance in macchina sia sulle proprietà organolettiche del caffè stesso, proteggendolo dagli agenti esterni (proprietà barriera) che andrebbero a deteriorarlo.

Attualmente per la realizzazione delle capsule si prediligono l’alluminio e i materiali polimerici di origine olefinica (PP e PE). Stanno prendendo piede anche altre alternative quali capsule multistrato (per migliorare le proprietà barriera) e capsule compostabili (per fare fronte alle problematiche legate al riciclo). Nel dettaglio i materiali per la produzione delle capsule sono:

- 1) **Alluminio** (CiAl, 2018): permette una barriera totale sia all’ossigeno che all’umidità il che rende questo metallo il materiale ideale per la realizzazione dei sistemi monodose. Un difetto delle capsule realizzate con questo metallo è che si è obbligati ad utilizzare tenute in silicone per migliorare la loro tenuta, aumentando così il costo totale delle stesse. Per risolvere il problema del riciclo (CiAl2, 2018) delle capsule usate, nel febbraio 2011 CiAl (Consorzio imballaggi alluminio), Federambiente, il CIC (Consorzio Italiano Compostatori) con Nespresso Italia hanno siglato un accordo per lo sviluppo e la gestione in Italia del progetto POSITIVE CUP che Nespresso ha attivato in tutto il mondo. Questo accordo è stato poi rinnovato anche nel luglio del 2018 e prevede il recupero di capsule in alluminio attraverso la definizione di un modello lineare suddiviso in tre fasi: raccolta presso i punti vendita Nespresso; conferimento delle capsule ad un impianto di lavorazione dotato dell’opportuna tecnologia per il trattamento e la separazione delle due frazioni (alluminio e caffè); avvio a riciclo dell’alluminio in fonderia e della polvere di caffè presso un impianto di compostaggio.
- 2) **Poliolefine** (Allahvaisi, 2012): le più utilizzate sono state il polipropilene (PP) e il polietilene ad alta densità (HDPE) per lo più per capsule compatibili anche se attualmente si sta sostituendo l’HDPE con il PP per la maggiore resistenza meccanica richiesta nelle nuove macchine d’erogazione. Le capsule in poliolefine non posseggono proprietà barriera, perciò necessitano di un packaging secondario. Il

vantaggio maggiore delle poliolefine rispetto ad altri materiali è il costo unitario per capsula stampata, che risulta molto più basso.

- 3) **Multistrato** (Sarong, 2018): le capsule prodotte con tecnologia multistrato rappresentano la soluzione prediletta da molti produttori di capsule, in particolare Nespresso compatibili. La quasi totalità delle capsule multistrato sono prodotte per termoformatura, e sono composte da strati di poliolefine ed EVOH (copolimero etilene – alcol polivinilico); le prime conferiscono la barriera all'umidità mentre il secondo all'ossigeno. Tuttavia negli ultimi anni sono state proposte “nuove” tecnologie per creare questi sistemi monodose in modo più veloce, automatizzato, con risparmio energetico e monetario. Ne è un esempio il sistema ideato da SACMI Imola S.C. che prevede la formazione di questa tipologia di capsule mediante compressione in continuo (SACMI, 2017).
- 4) **Poliesteri**: i vantaggi dell'utilizzo di questi materiali sono diversi: elevata resistenza meccanica, duttilità del fuso, riciclabilità. Per farne un esempio, il materiale che rientra in questa categoria con il miglior compromesso tra barriera all'ossigeno e all'umidità è il polibutilentereftalato (PBT). Un vantaggio del PBT è la possibilità di produrre capsule tramite tecnologia a compressione e iniezione, ma l'utilizzo di questo materiale comporta anche diverse problematiche: la processabilità è scarsa, necessita di un alto grado di deumidificazione e ha costi notevolmente superiori alle poliolefine. Inoltre ad alte temperature libera THF (Soccio, 2008) (sospetto cancerogeno).
- 5) **Materiali biodegradabili**: Come in molti altri settori, anche per le capsule da caffè stanno prendendo sempre più piede soluzioni per realizzarle in materiali polimerici biodegradabili o compostabili. Solitamente questi materiali sono a base di poli(acido lattico) (PLA), additivati con polibutilensuccinato (PBS), cariche minerali e additivi organici per migliorarne la funzionalità, la processabilità e soprattutto la resistenza termica. Il PBS tuttavia, in lavorazione ad alte temperature, può rilasciare THF. È anche per questo motivo che l'interesse si sta concentrando verso altri formulati che abbiano sempre come base il PLA (come nel caso di questo progetto di tesi) ma che utilizzino additivi che non portino alla formazione di sottoprodotti potenzialmente tossici in fase di lavorazione.

Un materiale, per essere definito biodegradabile deve essere degradato completamente ad anidride carbonica ed acqua per azione di microrganismi. Le definizioni esatte, secondo ISO/TC-61/SC-5/WG-22 (ISO 472/DAM3: *Amendment 3: General terms and terms relating to degradable plastics*) sono:

- Plastica biodegradabile: una plastica degradabile in cui la degradazione avviene dall'azione naturale grazie a microorganismi quali batteri, funghi e alghe.
- Degradabile: un materiale è definito tale rispetto a condizioni ambientali specifiche se subisce una determinata percentuale di degradazione in un dato lasso di tempo misurato con un metodo standard.

Secondo ASTM D6400-04 un materiale compostabile è definito come: un materiale plastico che subisce degradazione per processo biologico con formazione di anidride carbonica, acqua, composti inorganici e biomassa e non rilascia residui tossici.

Negli ultimi anni, complice una maggiore sensibilità alle tematiche ambientali da parte di aziende e consumatori, hanno preso sempre più piede questi materiali polimerici biodegradabili e compostabili, in particolare modo per far fronte alle problematiche di inquinamento che hanno portato all'accumulo di materiale plastico (e microplastiche) nell'ambiente marino. Come si legge nel comunicato stampa della Commissione Europea del 28 Maggio 2018 (Commissione Europea, 2018): saranno messi al bando i prodotti di plastica monouso per i quali sono facilmente disponibili soluzioni alternative, mentre si limiterà l'uso di quelli di cui non esistono valide alternative riducendone il consumo a livello nazionale; i produttori dovranno poi rispettare requisiti di progettazione ed etichettatura e sottostare a obblighi di gestione e bonifica dei rifiuti. Con queste nuove norme l'Europa si prefigge di sostituire tutti gli imballaggi con materiali riciclabili o riutilizzabili entro il 2030 ed è la prima a intervenire incisivamente su un fronte che ha implicazioni mondiali. Ricordando che, secondo la direttiva 2013/2/UE della Commissione del 7 febbraio 2013 aggiunta a quella 94/62/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 dicembre 1994, anche le capsule per il caffè rientrano in questa categoria (e in questo provvedimento), questo spingerà sempre di più la ricerca verso l'utilizzo dei materiali "Bio" che hanno una persistenza in natura post consumo dell'ordine dei mesi. L'interesse maggiore è attualmente rivolto verso l'acido polilattico (PLA), alle sue formulazioni e possibilità di coestrusione con altri materiali.

1.2 Acido Polilattico (PLA)

L'acido polilattico (Figura 2) è tra i biopolimeri più interessanti del panorama mondiale attuale. Per le sue caratteristiche è uno dei possibili candidati alla sostituzione delle poliolefine in svariati campi, tra i quali il packaging, medicale, tessile, ecc.

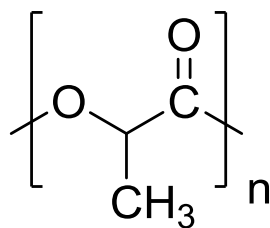


Figura 2 - Unità ripetitiva dell'acido polilattico

Il PLA è un poliestere rigido termoplastico, alifatico, compostabile e di origine naturale. Il materiale di partenza per l'ottenimento del polimero è prodotto prevalentemente per fermentazione di risorse naturali rinnovabili annualmente al 100%. Il polimero inoltre può degradare velocemente nell'ambiente rilasciando sottoprodotti di bassissima tossicità eventualmente convertiti in anidride carbonica e acqua.

L'acido polilattico fa parte della famiglia dei poliesteri alifatici derivati dagli α -idrossiacidi. Il suo *building block* è l'acido lattico (acido 2-idrossipropionico) il quale può esistere in due forme enantiomeriche otticamente attive: enantiomero-D- ed enantiomero-L. A seconda della proporzione tra i due, il PLA può risultare più o meno cristallino (o completamente amorfo se contiene una elevata quantità dell'altro enantiomero) portando alla possibilità di modificare le proprietà del polimero modificando le percentuali dei due enantiomeri. Il PLA ha discrete proprietà ottiche, fisiche, meccaniche e di barriera se comparate a quelle dei polimeri a base olefinica presenti sul mercato. Inoltre se lavorato additivandolo con agenti opportuni si possono incrementare alcune sue caratteristiche (cristallinità con agenti nucleanti, proprietà meccaniche con cariche e rinforzanti, ecc).

Al giorno d'oggi il maggiore produttore mondiale di PLA è Cargill Dow LLC con una produzione annua di circa 150.000 tonnellate.

Il PLLA (omopolimero) ha una Tg di circa 55°C e una Tm di circa 175°C e per essere lavorato richiede temperature operative che devono superare i 185-190°C.

A queste temperature si verificano reazioni di idrolisi che favoriscono la diminuzione di peso molecolare e degradazione termica limitando notevolmente la finestra di processo di tale materiale.

1.2.1 Acido Lattico

L'acido lattico è il monomero del PLA e fu scoperto nel 1780 da Carl Wilhelm Scheele ma non venne prodotto industrialmente fino agli anni ottanta del secolo successivo (Auras, Lim, Selke, & Tsuji, 2010).

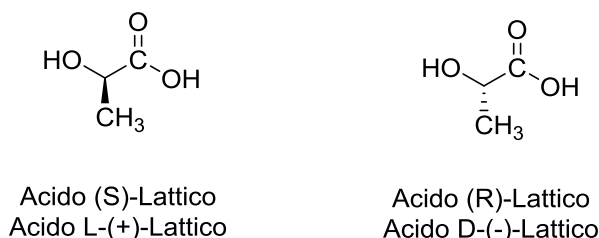


Figura 3 - Due forme enantiomeriche dell'acido lattico: L- e D-(acido 2-idrossipropionico).

In Figura 3 sono riportati i due enantiomeri dell'acido lattico. Come si nota, ha due gruppi funzionali reattivi: quello idrossilico e quello acido. Questa doppia funzionalità può portare ad una esterificazione inter- o intra-molecolare con l'ottenimento di dimeri lineari o ciclici e di oligomeri superiori. Questo comporta una difficoltà in più nell'ottenere il monomero puro.

L'acido lattico è prodotto per via chimica o per via fermentativa. Attualmente è prodotto quasi esclusivamente per via fermentativa perché permette l'ottenimento di percentuali di enantiomero-L anche superiori al 99%.

La via fermentativa utilizza carboidrati (esosi e pentosi) come substrato per microrganismi e procede in assenza di ossigeno. I microrganismi richiesti, tra le varie caratteristiche, devono: possedere alta produttività, portare ad alta conversione, accettare fonti diversificate come substrato, portare ad alte concentrazioni del prodotto richiesto al termine della fermentazione. *Lactobacilli* è un genere di batteri che ha produttività maggiore. Inoltre permettono l'ottenimento di una percentuale maggiore dell'enantiomero-L. Il processo fermentativo è in genere effettuato in modalità batch per 3-6 giorni, con concentrazioni di substrato del 5-10% con lo scopo di ottenere alte concentrazioni di acido lattico (Garlotta, 2001). Alte concentrazioni di acido portano però ad una inibizione della fermentazione. Questo problema è stato risolto precipitando l'acido formato con idrossido di calcio. Procedendo poi con una filtrazione, evaporazione, ricristallizzazione e acidificazione con acido solforico si ottiene l'acido lattico.

1.2.2 Polimerizzazione

L'acido polilattico può essere prodotto mediante diverse vie. In Figura 4 sono riportate le tre principali.

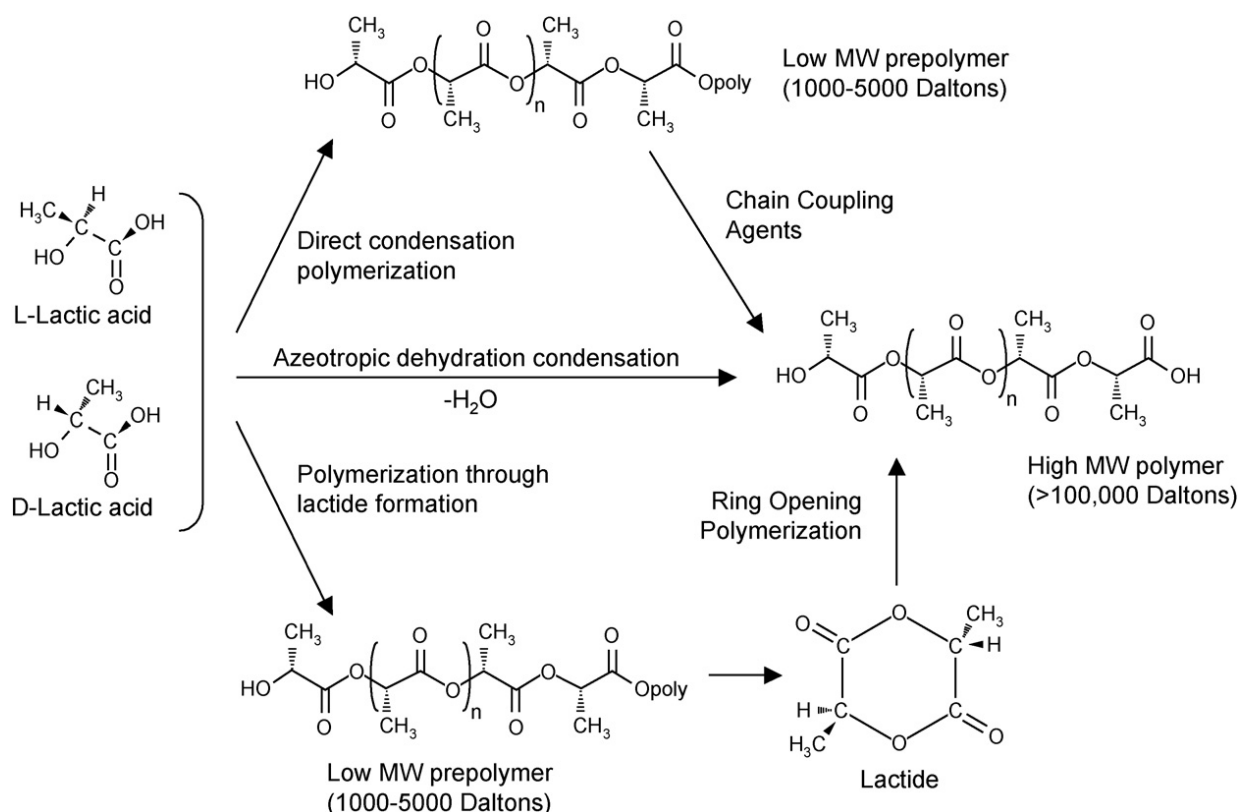


Figura 4 - Schema delle tre principali vie per l'ottenimento di PLA ad alto peso molecolare.

1) Polimerizzazione per condensazione diretta:

Se lo scopo è quello di raggiungere un elevato peso molecolare il processo consta di tre fasi:

- Per prima cosa è necessario rimuovere l'acqua dal monomero di partenza. L'evaporazione può essere condotta nei più comuni evaporatori o comunque in sistemi con un buon trasferimento di calore
- Successivamente si passa alla conversione dell'acido lattico in PLA a basso peso molecolare. In questo passaggio la rimozione dell'acqua non è un fattore critico per via della bassa viscosità ottenibile. La velocità della reazione è fortemente influenzata dal catalizzatore utilizzato (Yoo, kim, & Lee, 2005). In genere sono utilizzati, come catalizzatori della policondensazione, acidi forti o composti organometallici (a base Sn). Il PLA a basso peso molecolare può essere ottenuto direttamente nell'evaporatore

o in reattori agitati. Preferenzialmente questa fase si porta a termine in sistemi a basso tempo di residenza per ottenere un prepolimero con piccola dispersione del peso molecolare.

- Nella terza fase la rimozione dell'acqua è un fattore critico per favorire l'avanzamento della policondensazione (ed evitare la transesterificazione). Un miglioramento può essere dato dall'agitazione e dall'applicazione del vuoto (in atmosfera inerte) per estrarre più efficientemente l'acqua. L'avanzamento della reazione comporta un incremento della viscosità e quindi la necessità di apparati che possano gestire questo aumento. Inoltre è richiesto un sistema con ottimo scambio di calore per garantire l'omogeneità della temperatura.

Per incrementare ulteriormente il peso molecolare c'è la possibilità di effettuare una *Solid-State Polycondensation* come quarta fase del processo. In questa fase si porta il PLA a temperatura inferiore a T_m in modo da permettere un incremento del peso molecolare ed una cristallizzazione.

2) Polimerizzazione per deidratazione azeotropica:

I passaggi della polimerizzazione per deidratazione azeotropica sono gli stessi della policondensazione diretta ad eccezione del terzo passaggio che è eliminato perché in questo caso si opera in soluzione. In questo modo è più semplice rimuovere l'acqua di reazione ed ottenere un peso molecolare maggiore. Tuttavia è necessario l'utilizzo di un agente disidratante per eliminare l'acqua dal solvente organico. Oppure si può aggiungere nuovo solvente organico capace di formare un azeotropo con acqua (cosa che si vuole evitare per ragioni economiche ed ambientali). Inoltre è necessario precipitare il polimero dal solvente organico utilizzando un non-solvente ed asciugarlo. Questi passaggi aumentano il lavoro richiesto (e il tempo) e diminuiscono la resa finale anche se mantengono la qualità del PLA per via delle minori temperature utilizzate che non portano ad una diminuzione del peso molecolare.

Con questa tecnica si ottengono valori più elevati di peso molecolare rispetto alla policondensazione diretta (anche del triplo).

3) Ring-Opening Polymerization (ROP):

La ROP prevede tre passaggi: policondensazione diretta, formazione del lattide, apertura dell'anello e polimerizzazione.

Tra le problematiche che si possono incontrare troviamo la parziale racemizzazione, che porta ad una modificazione del comportamento del polimero alla cristallizzazione ed altre proprietà. Il lattide, inoltre può contenere oligomeri ed altre impurezze che modificano la velocità di polimerizzazione e il peso molecolare finale. La presenza di monomero residuo, può inoltre modificare le proprietà finali del polimero.

- Fase 1: prevede la policondensazione del monomero per ottenere PLA a basso peso molecolare. Le condizioni possono variare, il principio rimane quello descritto precedentemente per la policondensazione diretta, ad eccezione dell'accrescimento della catena macromolecolare.
- Fase 2: si ottiene il lattide (Figura 5) (Cruciani, 2013) per depolimerizzazione del PLA a basso peso molecolare ottenuto nella fase precedente.

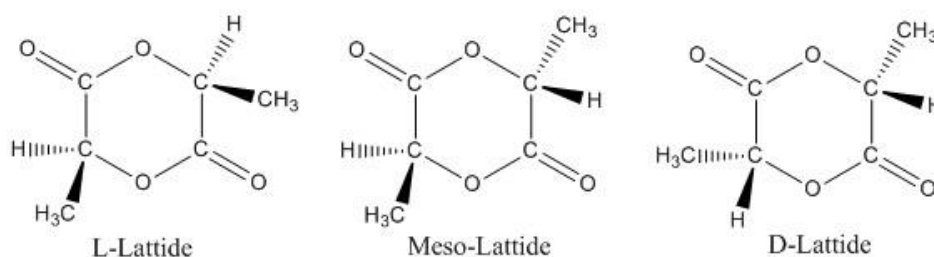


Figura 5 - Dimeri dell'acido lattico (lattidi).

Questa fase può essere effettuata in continuo o in sistema batch, in genere si lavora tra 130 e 230°C con composti a base di Sn. Il lattide ottenuto può essere utilizzato per la ROP solo a seguito di una purificazione (con solvente, separazione in fase gas, ecc.)

- Fase 3: prevede l'utilizzo di reattori con agitazione ed un "sistema catalitico" che implica in genere l'utilizzo di Sn-ottanoato. Non sono necessari solventi e si prevede il ricircolo del monomero e del lattide. Il peso molecolare ottenuto è molto alto.

La ROP di L-lattide è la via preferita, a livello industriale per ottenere PLA ad alto peso molecolare perché permette un accurato controllo del chimismo della reazione e quindi è più facile controllare le proprietà del polimero risultante.

1.2.3 Degradazione del PLA

I principali meccanismi di degradazione a cui è soggetto l'acido polilattico sono tre:

- 1) Degradazione per idrolisi;
- 2) Degradazione termica;
- 3) Degradazione ad opera di microrganismi.

1) Il PLA, essendo un poliestere, è suscettibile alla presenza di acqua, specialmente in fase di lavorazione ad elevate temperature, perché incorre in degradazione idrolitica. La velocità ed il meccanismo della degradazione idrolitica dipendono da diversi fattori quali: pH, temperatura, cristallinità, specie catalitiche, ecc. In ogni caso una degradazione di questo tipo comporta un calo del peso molecolare e di altre proprietà come la viscosità impedendone l'utilizzo in svariati settori (per esempio quello medico o tessile).

Per esempio, è stato notato (Codari, Lazzari, Soos, Storti, Morbidelli, & Moscatelli, 2012) come in ambiente acido la degradazione porti alla formazione del monomero per scissione terminale della catena, mentre in ambiente basico si formi il lattide con meccanismo di *backbiting*.

Inoltre, anche lo spessore del manufatto e la sua cristallinità influenzano molto la velocità di degradazione. Per grandi ampi strati di PLA e/o materiali molto cristallini, la degradazione avviene sulla superficie a contatto con l'acqua. Nel caso opposto invece l'acqua riesce a diffondere all'interno del manufatto degradando anche nel “*core*” del manufatto (diffusione più veloce dell'erosione). L'avanzare della degradazione comporta un incremento nella cristallinità ed un iniziale miglioramento delle proprietà.

La degradazione per via idrolitica può essere sfruttata per riciclare il PLA e/o per l'ottenimento del lattide.

2) La degradazione termica del PLA avviene maggiormente per scissione random della catena principale e depolimerizzazione per *unzipping*. La degradazione casuale coinvolge anche l'idrolisi, la degradazione ossidativa, la cis-eliminazione e la transesterificazione intra- e intermolecolare (Figura 6). La degradazione termica è accelerata dai gruppi attivi terminali, dal catalizzatore residuo, dal monomero residuo o da altre impurezze. Di conseguenza, il PLA durante la lavorazione diminuisce il suo peso molecolare.

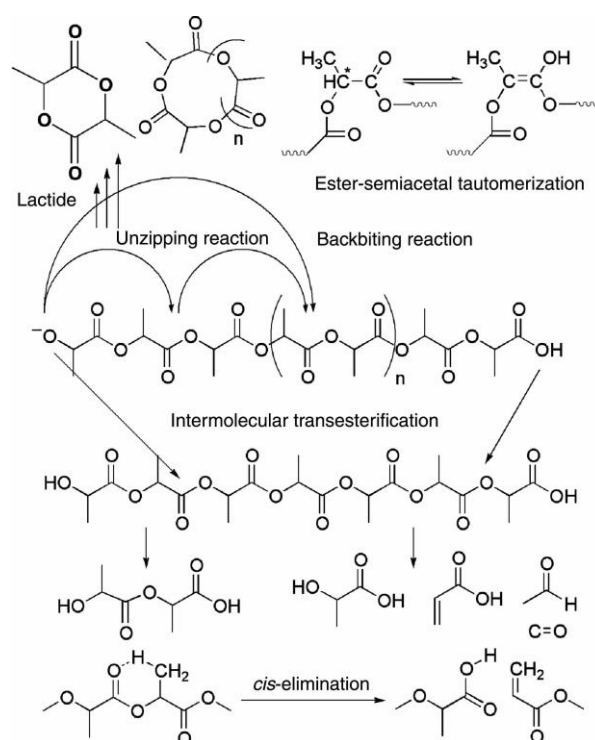


Figura 6 - Meccanismi di degradazione termica del PLA.

Come trovato in prove di pirolisi effettuate tra 240 e 270°C (McNeill & Leiper, 1985) i prodotti della pirolisi del PLA sono oligomeri ciclici (tra cui il lactide) ed altri composti bassobollenti quali anidride carbonica, acetaldeide e monossido di carbonio. Inoltre è stato notato come il meccanismo di transesterificazione intramolecolare fosse il predominante.

3) Per degradazione enzimatica si intende un processo degradativo naturale che avviene per esposizione ad agenti ambientali esterni. In questo caso il livello di degradazione in funzione del tempo è determinato attraverso proprietà quali: perdita di massa, calo del modulo a tensione, studio della morfologia superficiale. Anche in questo caso la velocità dipende da diversi fattori come l'umidità, la composizione del suolo, il pH ed altre condizioni ambientali. I poliesteri, in natura, sono degradati ad anidride carbonica, acqua e biomassa per azione di microorganismi specifici.

1.2.4 Tecnologie di lavorazione del PLA

La sostenibilità delle materie prime per la sua produzione, la compostabilità del polimero e le caratteristiche analoghe ai comuni termoplastici hanno fatto del PLA una valida alternativa ai polimeri di natura olefinica incrementandone l'utilizzo nel packaging e in altri settori, anche

nella produzione di beni di consumo. Questi utilizzi sono stati ulteriormente incentivati dallo sviluppo di processi di polimerizzazione sempre più raffinati, efficienti (e più economici) per la produzione di PLA ad alto peso molecolare.

Il PLA è quindi processabile con le comuni tecniche di lavorazione utilizzate per gli altri “comuni” materiali polimerici termoplastici, con un qualche accorgimento dovuto alla sua natura chimica. Si devono quindi evitare degradazioni termiche e idrolitiche in lavorazione.

La fusione del PLA rappresenta la prima fase di tutti i processi di lavorazione per l’ottenimento di manufatti. Questo si realizza mediante un processo di estrusione.

Una volta ottenuto il materiale allo stato fuso le tecniche più utilizzate per la produzione di manufatti sono:

- Iniezione;
- Formatura di Film e Fogli;
- Stirosoffiaggio;
- Estrusione e soffiatura;
- Termoformatura;

Per la produzione di capsule per il caffè le più utilizzate al giorno d’oggi sono l’iniezione e la termoformatura. Tuttavia la tecnica più innovativa proposta da SACMI (SACMI, 2017) per la produzione di capsule per il caffè a temperature e tempo di ciclo ridotti è la compressione.

La prima fase per ogni lavorazione del PLA che prevede la fusione deve essere l’essiccazione. Questo perché, come si nota da studi sulle condizioni di stoccaggio (Henton, Gruber, Lunt, & Randall, 2005) la presenza di acqua durante la fusione causerebbe un decremento del peso molecolare per degradazione idrolitica. In genere il PLA è essiccato fino ad avere un contenuto di acqua inferiore a 250 ppm (Auras, Lim, Selke, & Tsuji, 2010). In genere la temperatura di essiccazione è compresa tra 60-90°C per un tempo variabile da 1-4 h (a seconda della temperatura scelta).

1) Estrusione

È una tecnica molto importante perché permette la fusione graduale dei pellets del PLA e l'omogeneizzazione sia della temperatura sia della composizione se sono stati introdotti additivi.

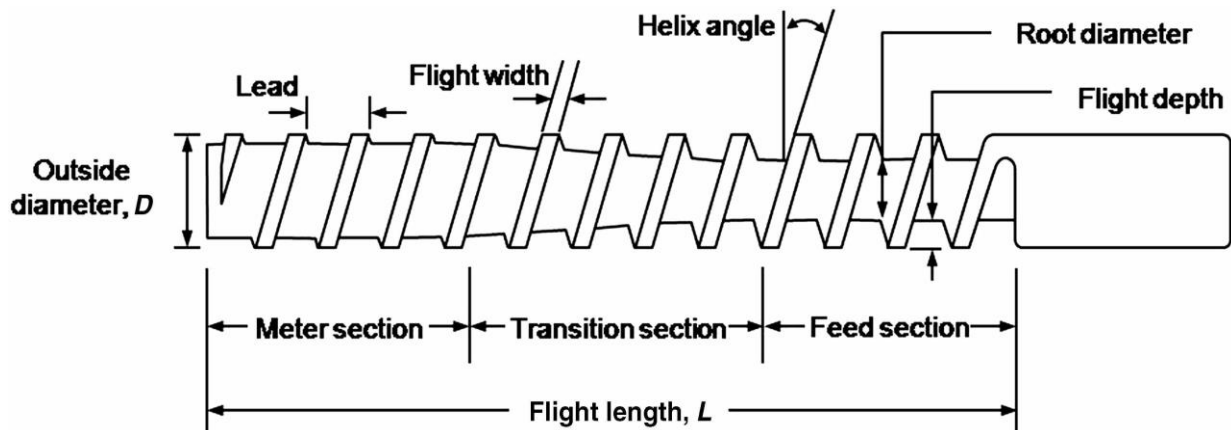


Figura 7 - Geometria tipica per una vite singola di un estrusore per materiali termoplastici.

In Figura 7 è mostrato un esempio di geometria utilizzata per la vite singola in un estrusore utilizzato per materiali termoplastici. La prima sezione è quella di alimentazione (composta da tramoggia, bussola e vite), in cui sono immessi e miscelati i pellets essiccati. La seconda è quella in cui avviene una compressione progressiva che porta ad un maggiore contatto tra i pellets e le pareti della canna di estrusione comportando la fusione del materiale. La terza fase è a compressione costante e serve per poter convogliare in modo uniforme il materiale fuso verso la testa dell'estrusore permettendone una accurata dosatura.

Il rapporto lunghezza/diametro (L/D) determina il tempo di residenza, tipicamente per i materiali termoplastici questo rapporto è compreso tra 25-30.

Un altro parametro della vite molto importante è il rapporto di compressione che è un indice della variazione tra la distanza iniziale tra il corpo della vite e la parete dell'estrusore e quella finale (della fase di compressione). In genere questo rapporto ha un valore compreso tra 2 e 3.

La temperatura che deve essere raggiunta in estrusore è in genere superiore a quella di fusione del materiale di circa 20°C . Tuttavia si deve fare particolare attenzione ai tempi di residenza elevati abbinati ad alte temperature perché (come visto in precedenza nel paragrafo sulla degradazione del PLA) può avvenire degradazione termica dell'acido polilattico. Si può

limitare questo fenomeno utilizzando degli additivi (plastificanti) che fluidificano il fuso e ne permettono la lavorabilità a temperature inferiori.

2) Iniezione

È un processo altamente efficiente, specialmente per la produzione di manufatti con forme complesse e che richiedono una alta precisione dimensionale. La prima parte della tecnologia di iniezione prevede la plasticizzazione del fuso polimerico che viene effettuata mediante estrusore.

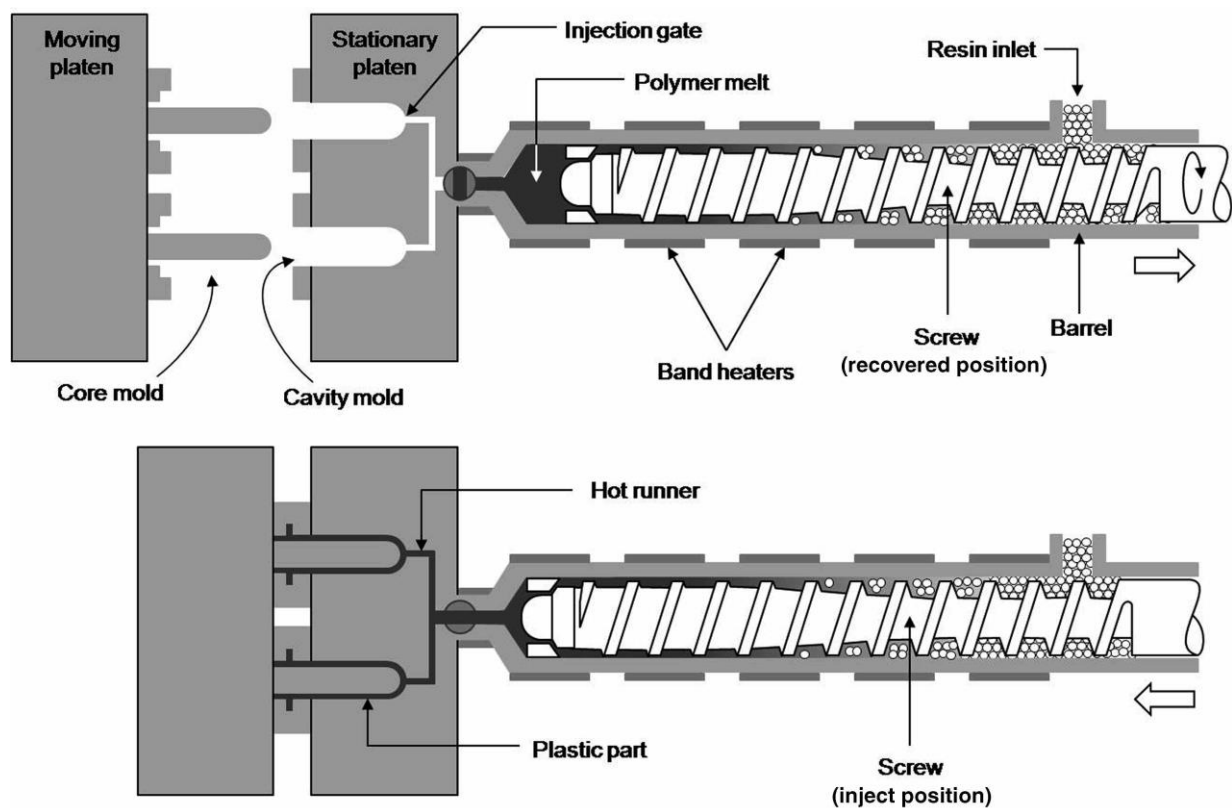


Figura 8 - Schema tipico rappresentativo del processo di iniezione. Nella parte alta si nota come la vite durante la fase di carica è fatta allontanare dal punto di uscita del materiale per permettere l'accumulo del fuso. Nella parte bassa è mostrata la fase in cui lo stampo si chiude e viene iniettato al suo interno il fuso spinto dalla vite.

In Figura 8 è mostrato lo schema tipico di funzionamento del processo di iniezione. L'estrusore per l'iniezione è progettato in modo tale da far arretrare la vite allo scopo di accumulare del materiale fuso per poi iniettarlo nello stampo chiuso facendo avanzare la vite. Per evitare variazioni di volume del manufatto, durante il raffreddamento, la vite è mantenuta in posizione avanzata per garantire un alto valore di pressione.

La temperatura di raffreddamento dello stampo, per il PLA, non può essere inferiore a 25-30°C per evitare la condensazione di lattide (che si può formare per degradazione termica) sulla superficie a contatto con lo stampo che peggiorerebbe le caratteristiche del manufatto.

Inoltre, in genere, si trasferisce il manufatto parzialmente raffreddato in un altro stampo per terminare il raffreddamento e migliorare il tempo ciclo. Questo è uno dei parametri più importanti di questa tecnica di lavorazione che per ragioni di economicità del processo deve essere ridotto il più possibile.

3) Formatura di film e fogli

Per la formatura di film e fogli l'uscita dell'estrusore è ampia per distribuire il materiale fuso. Il PLA è raffreddato rapidamente su cilindri rotanti cromati raffreddati con acqua. In Figura 9 si vede uno schema per questo processo che prevede l'ottenimento di film o fogli orientati in modo biassiale. La differenza tra film e fogli risiede nello spessore e nella flessibilità. In genere i film hanno uno spessore di 0,076 mm ed i fogli di 1,2-6,0 mm.

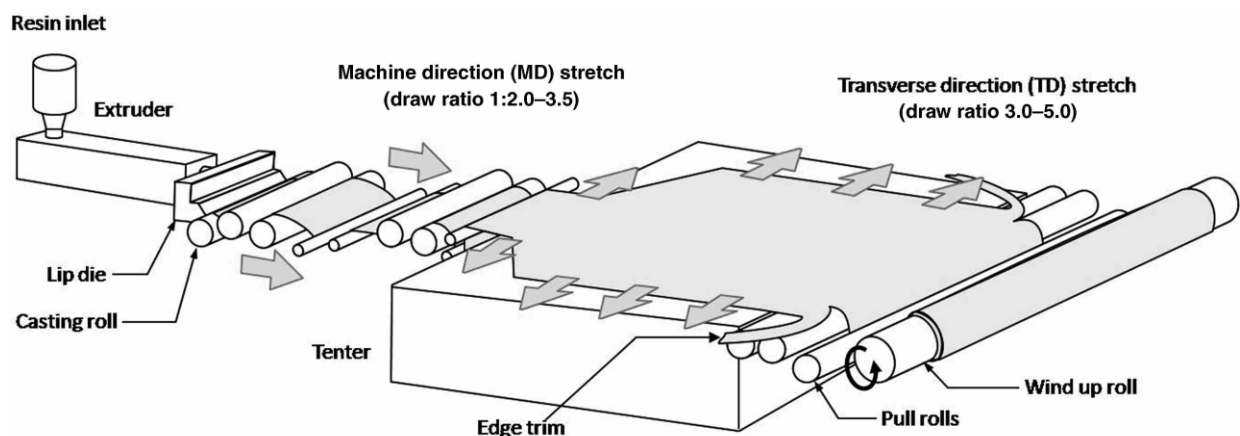


Figura 9 - Schema di estrusione con formazione di film o fogli orientati mediante stiro biassiale.

Come si vede rappresentato in Figura 9, per una orientazione biassiale, la prima fase del processo impone un'orientazione parallela alla direzione di estrusione del polimero. L'orientazione in direzione perpendicolare avviene nel ripiano successivo per stiramento. Infine il foglio (o film) è raccolto su un mandrino in rotazione. Il tutto avviene orizzontalmente per la bassa resistenza meccanica del fuso del PLA. Inoltre, per evitare la formazione del lattide, per degradazione termica, i cilindri sono mantenuti a temperature comprese tra 25-50°C.

L'orientazione biassiale conferisce maggiore resistenza ai film e fogli per permetterne tutti gli utilizzi richiesti per questa tipologia di prodotto.

4) Stirosoffiaggio:

Mediante questa tecnologia è possibile ottenere corpi cavi, per esempio, bottiglie in PLA orientate biassialmente con resistenza meccanica incrementata. La prima parte del processo è lo stampaggio ad iniezione con l'ottenimento delle preforme (*parison*). La seconda parte è mostrata in Figura 10.

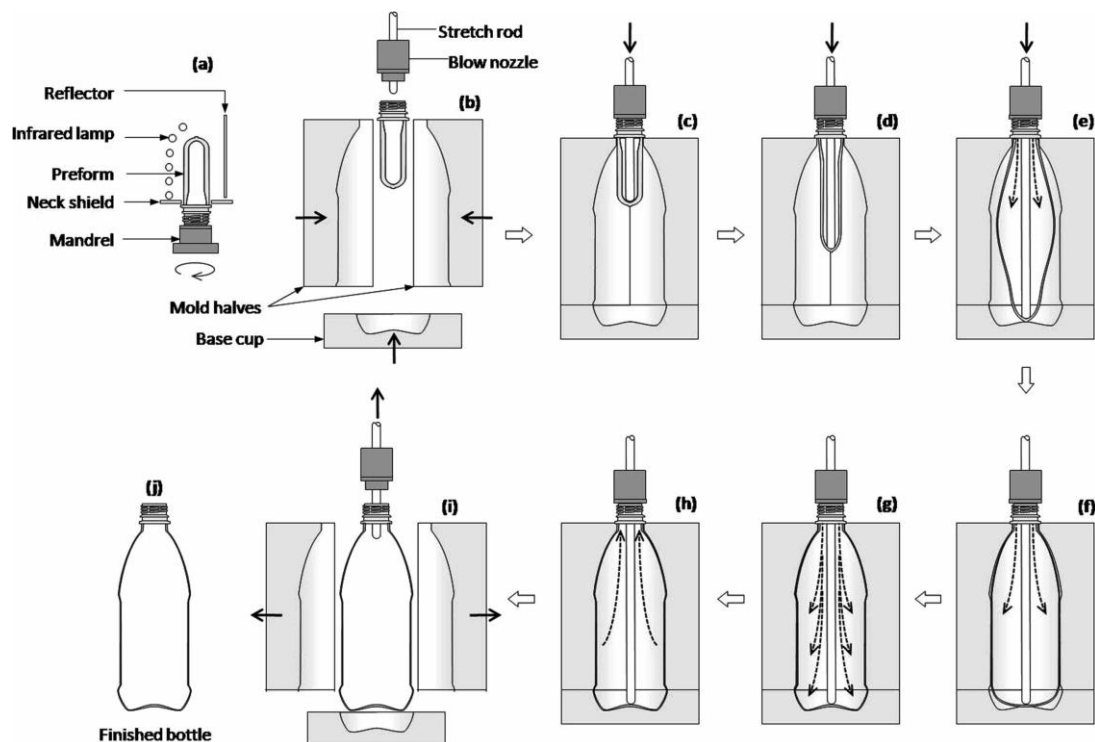


Figura 10 - Schema di processo di stirosoffiaggio con conferimento di un'orientazione biassiale al manufatto a seguito della formatura per iniezione dei *parison*.

Questa parte inizia con il riscaldamento del *parison* utilizzando una lampada ad una specifica lunghezza d'onda (che dipende dal materiale) e continua con il suo posizionamento nello stampo. Successivamente avviene un primo stiramento verticale con un punzone che scorre a 1 m/s circa contemporaneamente all'iniezione di gas ad una pressione compresa tra 0,5-2,0 MPa per evitare che il PLA aderisca al punzone. Una volta terminata questa fase si aumenta la pressione del gas fino a 3,8-4 MPa per garantire l'orientazione nel senso perpendicolare a quella precedente e per far assumere alla preforma in PLA la forma finale del manufatto. A seguito del raffreddamento lo stampo è aperto ed il manufatto è estratto.

5) Estrusione e soffiatura:

L'estrusione seguita da soffiatura dell'estruso, con formazione di una "bolla" è utilizzata per l'ottenimento di film orientati biassialmente con incrementate proprietà meccaniche. Come si vede nel processo produttivo schematizzato in Figura 11 il PLA fuso è estruso tramite un'uscita avente la forma di corona circolare.

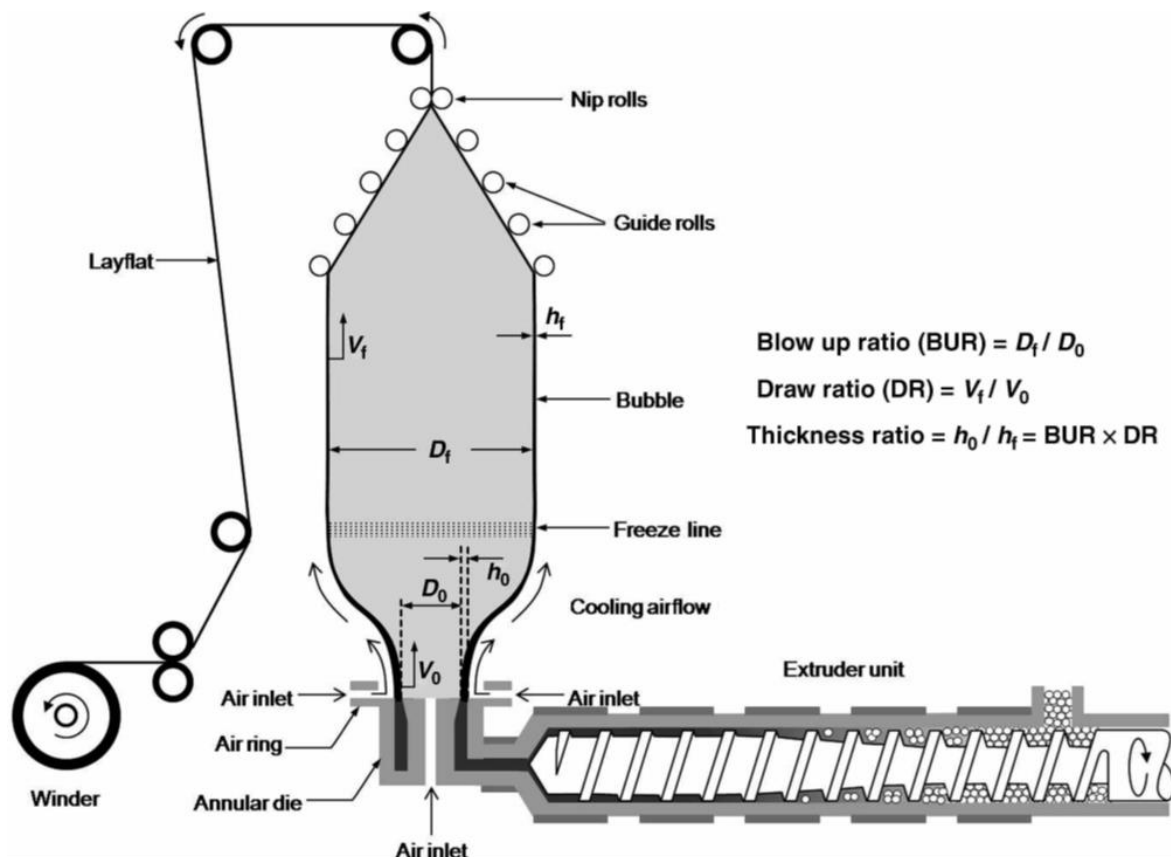


Figura 11 - Schema di produzione di film orientati biassialmente tramite soffiatura a seguito di estrusione.

Contemporaneamente si soffia un gas (generalmente aria) all'interno dell'uscita circolare dell'estrusore permettendo la formazione di una "bolla" di polimero che viene raffreddata per contatto con l'aria. La grandezza della bolla è mantenuta dalla pressione interna. Successivamente la bolla è fatta collassare da rulli che la comprimono (gli stessi rulli che la stiravano verticalmente) ed avvolta su un mandrino sotto forma di film. La temperatura utilizzata in uscita dall'estrusore per il PLA è di circa 190°C.

Questo processo richiede alta resistenza del fuso. Il PLA ha minore resistenza del fuso rispetto alle poliolefine e quindi è più difficile formare e mantenere una bolla stabile. Risulta quindi necessario utilizzare additivi per incrementare la viscosità e migliorare la resistenza del PLA fuso.

6) Termoformatura:

Questa tecnologia è in genere utilizzata nel settore packaging per produrre contenitori che non hanno dettagli eccessivi. Il PLA per esempio è stato già utilizzato per la termoformatura di contenitori usa-e-getta. In Figura 12 sono mostrate due possibili vie per la produzione di oggetti termoformati.

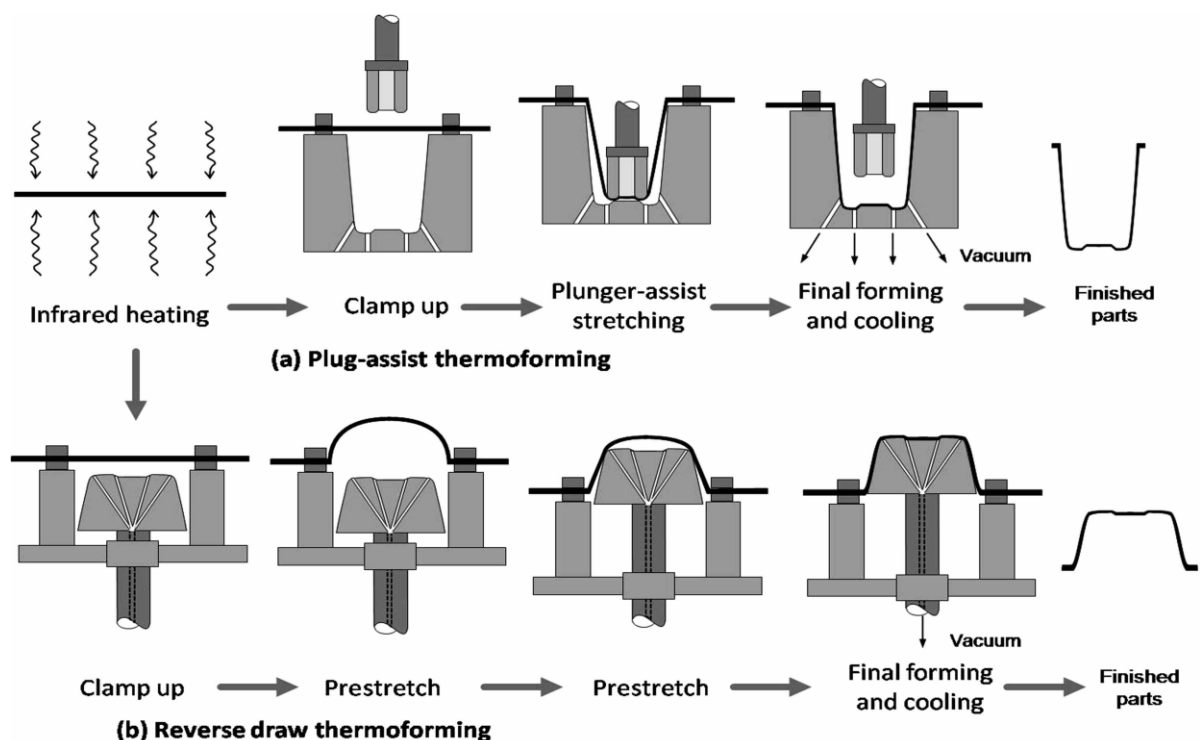


Figura 12 - Esempi di procedimenti di termoformatura. a) procedimento classico con applicazione del vuoto finale. b) procedimento con pre-stiramento e applicazione del vuoto per migliorare la definizione del manufatto.

La prima fase del processo è il riscaldamento (a 80-110°C) del foglio di PLA sopra T_g mediante radiazione IR. Il foglio di PLA assumerà la forma dello stampo (in alluminio) mediante pressione dal “negativo” e/o applicazione del vuoto. In alcuni casi il foglio può subire un pre-stiramento per migliorarne le proprietà e la definizione del manufatto. Un fattore molto importante sono le condizioni di stoccaggio dei film di PLA. Questi film devono infatti essere conservati a temperature inferiori a 40°C e con valori di RH che non superino il 50%.

Questo processo produce più scarti di quelli precedenti, tuttavia questi possono essere riutilizzati in estrusore (le performance dei contenitori prodotti in questo modo non vengono compromesse).

7) Compressione:

Lo stampaggio a compressione è storicamente la prima forma di stampaggio di materie plastiche che sia stata sviluppata. La tecnologia si basa sull'applicazione di una determinata pressione di stampaggio ad un polimero contenuto in uno stampo che riproduce la forma dell'oggetto che si vuole realizzare.

Esistono due diverse tecnologie basate sul concetto di compressione:

- **Stampaggio diretto per compressione.** Questa tecnologia viene solitamente usata per produrre polimeri termoindurenti o per lo stampaggio della gomma. Nel caso dei termoindurenti il granulato plastico viene compresso all'interno di uno stampo riscaldato; il calore trasferito dallo stampo provoca il rammollimento del materiale, mentre la pressione costringe il polimero a riempire tutti gli anfratti dell'impronta. Per effetto del calore, il processo di trasformazione del materiale plastico continua fino a completo indurimento; in un secondo tempo, l'oggetto può essere tolto dallo stampo. La pressione viene fornita da una pressa dotata di due piatti (piatto superiore e piatto inferiore) ai quali vengono applicati il punzone e la matrice dello stampo. Con questa tecnica è possibile ottenere oggetti di massa compresa tra pochi grammi e qualche chilogrammo.

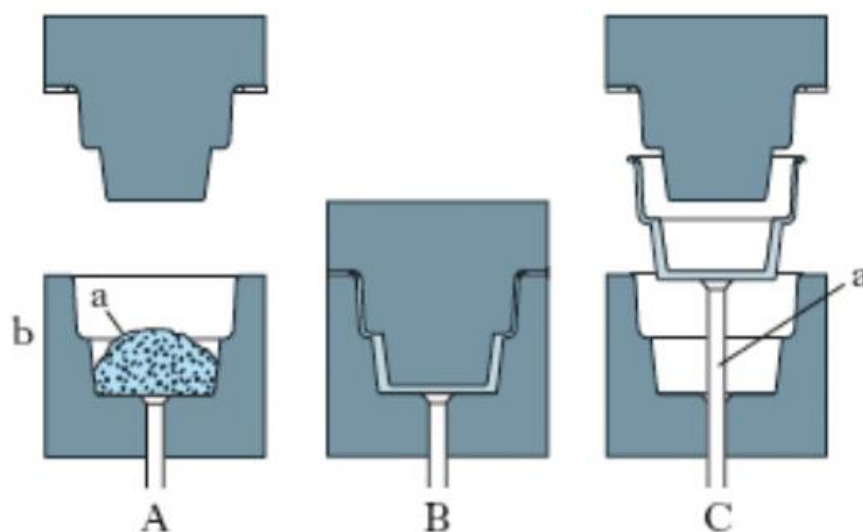


Figura 13 - Fasi dello stampaggio a compressione per materiali termoindurenti mediante stampaggio diretto.

Lo stampaggio a compressione discontinuo è il metodo tradizionalmente più utilizzato per lo stampaggio di articoli tecnici in gomma. La gomma “cruda”, sotto forma di semilavorati in forme opportune, viene caricata dall’operatore all’interno dello stampo aperto e termicamente condizionato. Alla chiusura dei piani pressa, il materiale (precedentemente dosato in modo da poter riempire tutte le cavità presenti nello stampo) fluisce nello stampo e viene vulcanizzato per effetto della temperatura e della pressione imposta. Dopo un certo tempo (che dipende in primo luogo dal tipo di materiale utilizzato e dal volume del pezzo che si vuole realizzare), lo stampo viene aperto ed i pezzi vengono rimossi. A questa fase segue solitamente un processo di rifilatura dei manufatti.

- **Stampaggio continuo a compressione.** A differenza dello stampaggio diretto, lo stampaggio continuo prevede che il materiale termoplastico subisca prima un processo di fusione in estrusore e poi venga inserito in uno stampo raffreddato posizionato su una giostra rotante.

Poiché lo stampaggio continuo a compressione è particolarmente efficiente per la realizzazione di oggetti assialmente simmetrici di dimensioni ridotte (solitamente inferiore a 100 mm), non è difficile credere che questa tecnica abbia avuto un’ampia diffusione nella produzione di tappi in plastica. Si stima infatti che circa un 50% delle chiusure in plastica venga stampato tramite compressione e che il restante 50% sia prodotto grazie allo stampaggio ad iniezione

La pressa per lo stampaggio continuo a compressione, è composta da diverse unità:

1. Plastificatore;
2. Sistema di inserimento dose ed estrazione capsule;
3. Giostra formatrice.

1) Nell'unità di plastificazione il materiale termoplastico sotto forma di granulato deve essere portato allo stato fuso prima dello stampaggio. Questa unità consente di ottenere il fuso grazie a tre componenti principali: l'estrusore, la pompa volumetrica e il mixer. Visto che i materiali polimerici più utilizzati per lo stampaggio di capsule in plastica sono poliolefine (più recentemente anche poliesteri), si utilizzano comunemente estrusori monovite (funzionamento spiegato nel paragrafo "1) Estrusore").

In testa alla vite è posizionata una pompa volumetrica la quale ha il duplice scopo di mantenere costante la pressione e di regolarizzare la portata del materiale plastico fuso.

A valle rispetto alla pompa è collocato un mixer che ha la funzione di omogenizzare sia la dispersione di additivi (coloranti, lubrificanti, *fillers*) che la temperatura.

Alla fine il fuso raggiunge un ugello il cui diametro può variare in base al peso del manufatto e alla produttività (solitamente è compreso tra i 10 mm ed i 25 mm).

La possibilità di estrarre facendo fluire il materiale attraverso un ugello (non tramite *hot runners* e *gates* come invece si ha per l'iniezione) consente di poter utilizzare materiali con valori di *melt flow index* inferiori e permette di lavorare a temperature medianti inferiori, come rappresentato in Figura 14.

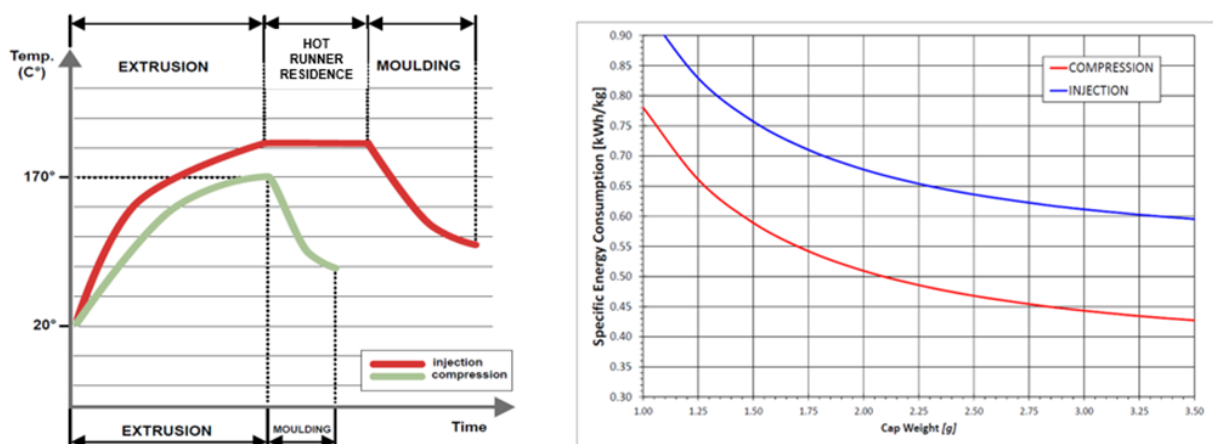


Figura 14 - A sinistra: profili tipici di temperatura in estrusione per i processi di iniezione (in rosso) e di compressione in continuo (verde). A destra sono riportati i consumi specifici di energia in funzione del peso del manufatto per i processi di iniezione (in rosso) e compressione in continuo (in blu).

Temperature più basse di lavoro permettono di ottenere un notevole risparmio energetico sia in fase di estrusione (sono sufficienti meno calorie per ottenere la qualità ideale del fuso) che in fase di stampaggio (partendo da una temperatura del fuso inferiore si deve raffreddare meno il manufatto per raggiungere la temperatura idonea all'estrazione) rispetto all'iniezione.

2) Una volta che il flusso di materiale plastico fuso passa attraverso l'ugello si ha il sistema di inserimento dose ed estrazione capsule. Un sistema rotante di tranciatori taglia il fuso in dosi (di peso pari a quello dell'oggetto da produrre) che vengono trasportate all'interno della cavità dello stampo montato sulla giostra. Il settaggio del sistema di inserimento dipende sia dal peso della dose che dalle caratteristiche fisiche del fuso stesso che derivano anche dalla sua natura viscoelastica: ad esempio, il *die swelling* o la *melt strength*.

È fondamentale avere la giusta interazione tra tranciante e dose fusa per permettere il trasporto della dose ed il suo successivo distacco in corrispondenza della cavità in fase di inserimento.

In Figura 15 sono rappresentate le 4 fasi dello stampaggio: taglio/trasporto dose; inserimento dose; stampaggio; estrazione.

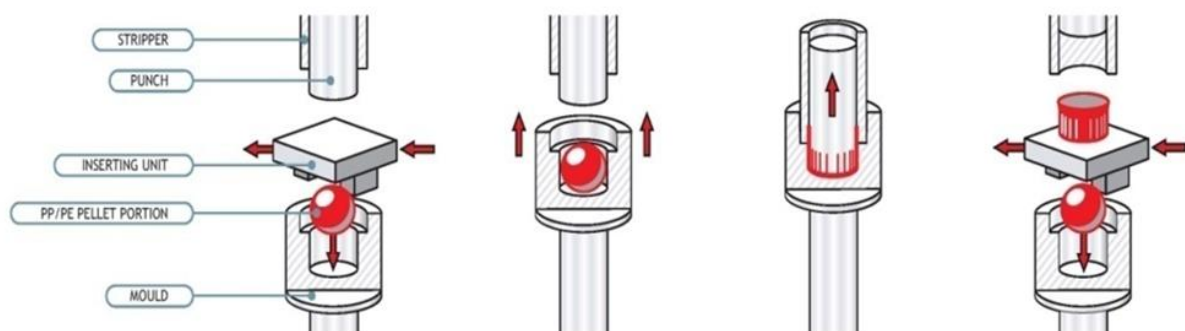


Figura 15 - Rappresentazione delle fasi dello stampaggio continuo a compressione.

3) L'ultima fase è rappresentata dalla giostra formatrice. Su di essa sono allocati i singoli stampi indipendenti (in base alla dimensione del manufatto e della giostra si può avere un numero variabile di stampi compreso tra 8 e 80) che permettono la formatura e il raffreddamento del materiale plastico fuso, fino a formare il manufatto finale. A questo scopo gli stampi sono dotati di un sistema di raffreddamento indipendente tra equipaggio superiore ed inferiore, per permettere di ottimizzare la qualità del prodotto.

La giostra gira attorno al proprio asse e lo stampo contestualmente ad essa. Durante il tempo di rivoluzione (che equivale al tempo ciclo di produzione), lo stampo rimane aperto nella fase di inserimento della dose ed estrazione della capsula e chiuso durante la fase di stampaggio vera e propria. Quando lo stampo viene chiuso, si applica una determinata forza di stampaggio per far sì che il materiale plastico fuso possa fluire nello stampo e prenderne la forma; nel frattempo il materiale viene raffreddato affinché abbia le proprietà meccaniche necessarie in fase di estrazione.

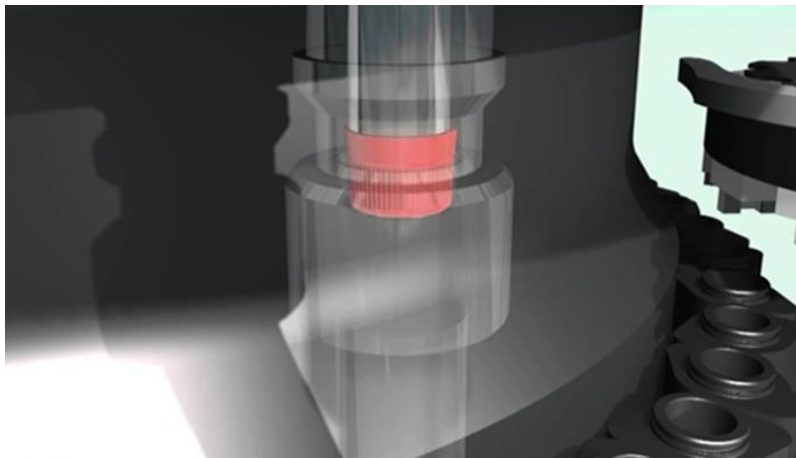


Figura 16 - Fase di stampaggio a stampo chiuso: formatura e raffreddamento.

Lo stampaggio continuo a compressione consente di stampare, in modo efficiente e con tempi ciclo notevolmente ridotti, oggetti in materiale polimerico ad elevate proprietà meccaniche (questo soprattutto grazie alla possibilità di utilizzare materiali ad alta densità e basso MFI) e ad alta stabilità dimensionale.

Gli oggetti più adatti a questo tipo di stampaggio sono quelli assialmente simmetrici, come tappi in plastica, capsule per caffè, oppure lenti, o piccoli contenitori.

Questa tecnologia, adatta allo stampaggio di tutti i materiali termoplastici, si presta particolarmente all'utilizzo di materiali termolabili (come il PLA) grazie alla possibilità di utilizzare basse temperature di estrusione.

1.2.5 Additivazione del PLA

Il PLA è additivato durante la lavorazione per migliorarne le proprietà e/o per facilitarne la processabilità. Gli additivi possono essere solidi o liquidi e sono aggiunti in alimentazione all'estrusore. Per i sistemi “*masterbatch*” gli additivi concentrati sono miscelati con PLA (*carrier*) in estrusore, raffreddati e pellettizzati in uscita in modo che possano essere aggiunti nel quantitativo desiderato (sistema dosatore) attraverso una tramoggia in alimentazione all'estrusore utilizzato nel processo di produzione del manufatto.

Una delle maggiori problematiche del PLA è la sua fragilità che conferisce al manufatto bassa resistenza all'impatto. Additivando copolimeri dell'etilene si migliora la tenacità e la resistenza per determinati utilizzi (termoformatura).

Additivi minerali invece oltre a migliorare la resistenza del PLA fungono anche da nucleanti che promuovono la cristallizzazione

Il PLA ha una bassa resistenza del fuso che ne limita l'utilizzo in alcune applicazioni (film ottenuti per estrusione-soffiatura, formazione di film e fogli). Tuttavia se additivato con composti a base acrilica ne si innalza la resistenza del fuso. Questo additivo crea infatti iterazioni tra le catene macromolecolari.

In processi quali la termoformatura, l'iniezione e la compressione, in alcuni casi può risultare difficile il distacco dei manufatti dagli stampi. Per evitare questo problema si può aggiungere un additivo lubrificante che migliora la processabilità del PLA e permette il rilascio del manufatto dallo stampo. I più utilizzati sono ammidi a base di acidi grassi.

Un'altra classe di additivi molto importante sono i coloranti. Essi sono necessari sia per migliorarne l'aspetto sia per nascondere eventuali colorazioni (gialle) ottenute in lavorazione e dovute alla degradazione e indesiderate.

È comunque importante considerare che, nonostante i miglioramenti delle caratteristiche che conferiscono gli additivi, molti di essi potrebbero non essere biodegradabili inficiando così la compostabilità del PLA e del manufatto finale. Quindi, se si volesse certificare come compostabile un prodotto seguendo i requisiti dettati dalle norme ASTM e ISO, si devono scegliere accuratamente anche gli additivi in modo che non alterino (o auspicabilmente che migliorino) la compostabilità del PLA.

2. SCOPO

La capsula per il caffè è un dispositivo monoporzione che permette l'erogazione di un caffè in modo pulito, costante, di ottima qualità mediante apposite macchine. Inoltre protegge la polvere di caffè limitando o impedendone il contatto con acqua ed ossigeno (effetto barriera). Attualmente le capsule sono prodotte in alluminio, materiali di origine poliolefinica e materiali biodegradabili quali l'acido polilattico (PLA) additivati con poli-butilene succinato (PBS) per migliorarne la scarsa resistenza termica. Per questo progetto di tesi è stato scelto di stampare capsule in assenza di questo additivo (i cui prodotti di degradazione termica sono sospetti cancerogeni).

Lo scopo del lavoro è stato quello di trovare le condizioni operative ottimali quali la composizione (modulabile mediante additivazione), la geometria, il tempo del ciclo produttivo della capsula (tempo ciclo), la temperatura di raffreddamento, per lo stampaggio a compressione di capsule a base PLA che permettessero di ottenere un incremento della resistenza termica (e quindi delle performance in erogazione). Si è cercato di evitare l'utilizzo di additivi a base poliolefinica e PBS verificandone l'effetto sulle performance e sulle proprietà chimico-fisiche, quali il grado di cristallinità e le proprietà barriera all'ossigeno.

Inoltre è stato cercato quale fosse il metodo migliore, tra quelli proposti in letteratura, per la determinazione del grado di cristallinità delle diverse parti della capsula. A tale scopo esistono infatti diversi metodi ma, specialmente a livello industriale, sarebbe necessario trovarne uno veloce e che dia un risultato affidabile e riproducibile.

La temperatura di 100°C raggiunta in erogazione del caffè impone infatti che la capsula debba avere una alta resistenza termica. Il PLA tal quale non è sufficiente e necessita di additivazione, di incremento del grado di cristallinità e del miglioramento di tutti i parametri di processo normalmente utilizzati per questo materiale.

La tecnologia di produzione adottata è stato lo stampaggio a compressione in continuo mediante sistema SACMI CCM-H18 che permette di lavorare a temperature inferiori rispetto ad altri processi quali l'iniezione (aspetto molto importante per impedire la degradazione termica del materiale). L'applicazione dello stampaggio a compressione ai poliesteri è molto recente ed essendo un processo innovativo è risultato necessario indagare sulle condizioni operative ottimali modificando i parametri di processo quali temperatura, tempo ciclo, costituzione chimica e geometria della capsula oltre che condizioni di stoccaggio per determinarne gli effetti sulle performance in macchina e sulle proprietà chimico-fisiche.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato dunque quello di trovare i parametri operativi ottimali del processo di stampaggio continuo per compressione verificandone l'effetto della loro variazione sulle performance d'erogazione delle capsule in macchina (indice di una maggiore resistenza e stabilità termica della capsula) oltre che sui parametri chimico-fisici.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Materiali utilizzati

3.1.1 PLA

Il PLA utilizzato si presenta sotto forma di *pellets* chiari e traslucidi di diametro di 2 mm. Sono stati utilizzati due tipi di PLA acquistati da NatureWorks LLC (15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, Minnesota 55345):

- 1) PLA1: Ingeo™ biopolymer 3260HP;
- 2) PLA2: Ingeo™ biopolymer 3100HP.

Il PLA1 presenta la catena macromolecolare più corta del secondo (PLA2). Il valore di densità è di 1,24 g/cm³. Come riportato nella sua scheda tecnica la temperatura di fusione varia tra 150 e 180°C e la temperatura di transizione vetrosa tra 55 e 60°C. L'isomero D è presente in quantità inferiore al 2%.

Il PLA2 ha la catena macromolecolare più lunga e la medesima densità del PLA1. Analogamente al campione PLA1 la temperatura di fusione varia tra 150 e 180°C e la temperatura di transizione vetrosa tra 55 e 60°C. L'isomero D è presente in quantità inferiore al 2%.

3.1.2 Additivi

Gli additivi utilizzati sono stati acquistati dallo stesso fornitore (Sukano AG, Chaltenbodenstrasse 23, 8834 Schindellegi, Switzerland) ed entrambi contengono PLA come *carrier*. Sono stati utilizzati due tipi di additivo:

- 1) Di origine minerale: indicato come AM, è un riempitivo inerte che funziona da nucleante. Migliora la stabilità termica, la resistenza all'urto, la stabilità dimensionale del manufatto. Per i test è stato utilizzato in quattro concentrazioni differenti e crescenti definite come AM1, AM2, AM3 e AM4.

- 2) Di origine organica: indicato come AO, ha effetto lubrificante (per permettere un migliore riempimento dello stampo ed il successivo rilascio del manufatto), plastificante e fluidificante (calo della viscosità). L'additivo organico migliora quindi la lavorabilità. Per i test è stato utilizzato in quattro concentrazioni differenti e crescenti definite AO1, AO2 e AO3.

3.2 Metodiche

3.2.1 Stampaggio a compressione di capsule in PLA additivate

Il processo mediante il quale sono state prodotte le capsule in PLA è uno stampaggio a compressione in continuo (*continuous compression molding*) realizzato mediante una macchina SACMI CCM-H18 con un sistema di stampaggio formato da 18 stampi. Il processo può essere suddiviso in tre fasi:

La prima fase prevede l'essiccazione dei pellet di PLA e degli additivi per 4h a 70°C.

La seconda fase inizia con l'immissione dei pellet essiccati in estrusore, monovite aventi elementi con effetto barriera, dove i *pellet* di PLA vengono miscelati a quelli degli additivi per fondere il tutto ad una temperatura compresa tra 180 e 194°C (a seconda della formulazione della capsula). Il rapporto L/D e quello di compressione sono adatti ad un materiale termoplastico.

La terza fase è quella caratteristica del processo. In uscita dall'estrusore il materiale fuso è stato porzionato da un sistema automatizzato ed immesso all'interno dello stampo. La dose di materiale è stata compressa e raffreddata in stampo utilizzando due temperature differenti: quella della cavità e quella del punzone. Le due temperature scelte sono state 25 e 30°C (rispettivamente per cavità e punzone) eccetto che per una prova (con temperature di 40°C per entrambe le parti).

Il tempo ciclo della compressione è stato impostato secondo le necessità sperimentali a 3,2 s, 4,3 s o 7,2 s.

3.2.2 FT-IR ATR

Le analisi FT-IR sono state effettuate utilizzando il microscopio infrarosso Thermo Scientific™ Nicolet™ iN™10 sulle sezioni delle capsule stampate per compressione. Le sezioni analizzate per ogni capsula (Mostrate in Figura 17) sono: flangia, parete, fondello ed indebolimento.

I vari campioni sono state ottenuti per sezionamento della capsula mediante l'ausilio di una tronchesina. Le analisi sono state eseguite in modalità Riflessione Totale Attenuata (ATR) con una punta in cristallo di germanio. Il sensore è stato raffreddato mediante azoto liquido. Gli spettri sono stati acquisiti con 16 scansioni effettuate tra 675 e 4000 cm^{-1} con risoluzione spettrale di 4 cm^{-1} . La determinazione dell'area dei picchi è stata effettuata su spettri in assorbanza. Lo spettro di *background* è stato acquisito nelle stesse condizioni ogni tre acquisizioni degli spettri dei campioni.



Figura 17 - Capsula in PLA stampata nel corso del tirocinio utilizzata per mostrare le quattro parti principali di una capsula per il caffè.

Procedura analisi: Si accende lo strumento e si riempie di azoto liquido il sistema di raffreddamento del sensore. Si pulisce la punta di germanio con etanolo, la si asciuga all'aria e la si inserisce nell'apposito supporto. Si prende la capsula da analizzare e la si seziona nelle sue parti (flangia, parete, indebolimento e fondello). Si posiziona la sezione sul piano dello strumento al di sotto della punta di Germanio. Si acquisisce il segnale di background e si procede all'analisi. Si ripete per le altre tre parti della capsula.

Si ripete la procedura per più repliche della stessa capsula (per garantirne l'accuratezza).

Determinazione della cristallinità: per determinare la cristallinità dei campioni sono stati controllati i picchi dello spettro IR del PLA (Figura 18) in cerca di segnali affidabili che non fossero sovrapposti.

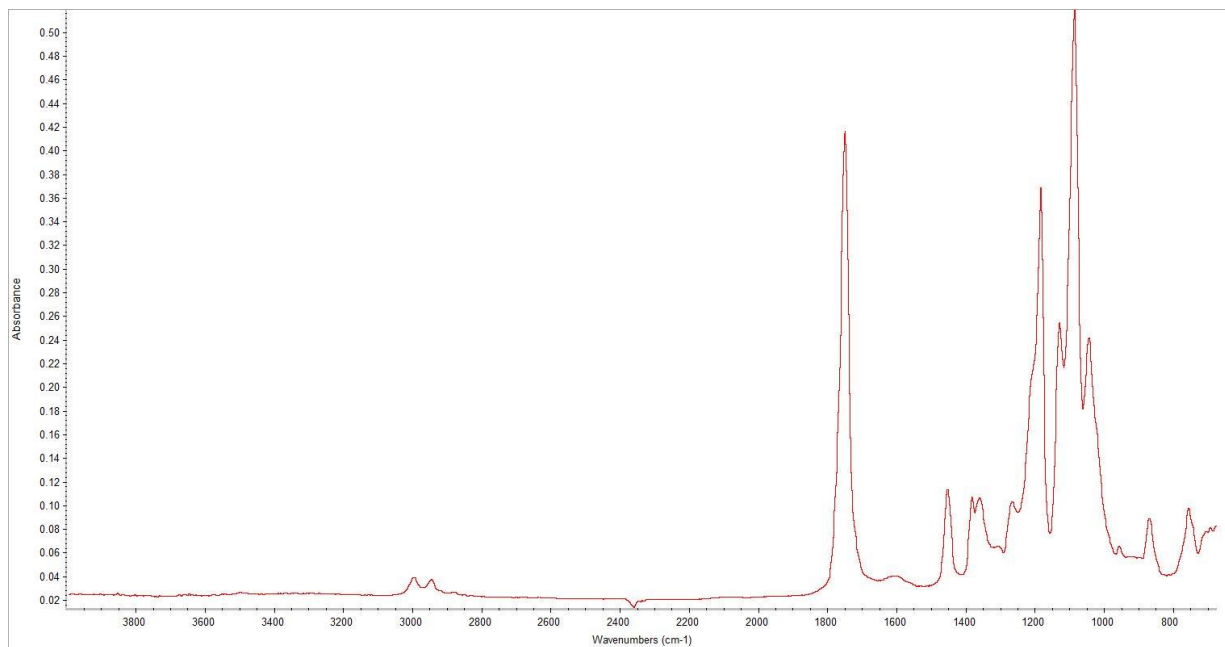


Figura 18 - Spettro in assorbanza ottenuto mediante FT-IR ATR di un campione di PLA 1.

In base a quanto trovato in letteratura è stata sfruttata la banda a 955 cm^{-1} (Figura 19) (relativa alla parte amorfa) (Meaurio, Lopez-Rodriguez, & Sarasua, 2006) normalizzata per la banda a 1454 cm^{-1} (Figura 20) (Birgit, John R., & Dec, 2006). È stata scelta la banda a 1454 cm^{-1} perché non ha variazioni significative di intensità al variare della cristallinità e può essere utilizzata come indicatore del quantitativo totale di PLA nel campione (amorfo + cristallino). La banda a 955 cm^{-1} risulta essere dovuta al moto di *rocking* (o bending asimmetrico) del gruppo CH_3 mentre la banda a 1454 cm^{-1} è assegnata allo *stretching* del CH (Colusso, 2012). È inoltre risultato necessario ottenere un campione 100% amorfo per utilizzare l'area dei picchi scelti. Questo campione è stato ottenuto mediante DSC secondo il seguente programma: da 30 a 200°C riscaldando a $200^\circ\text{C}/\text{min}$; mantenimento a 200°C per 2 min; raffreddato in modalità balistico (cioè il più velocemente possibile, circa $300^\circ\text{C}/\text{min}$) fino a 20°C .

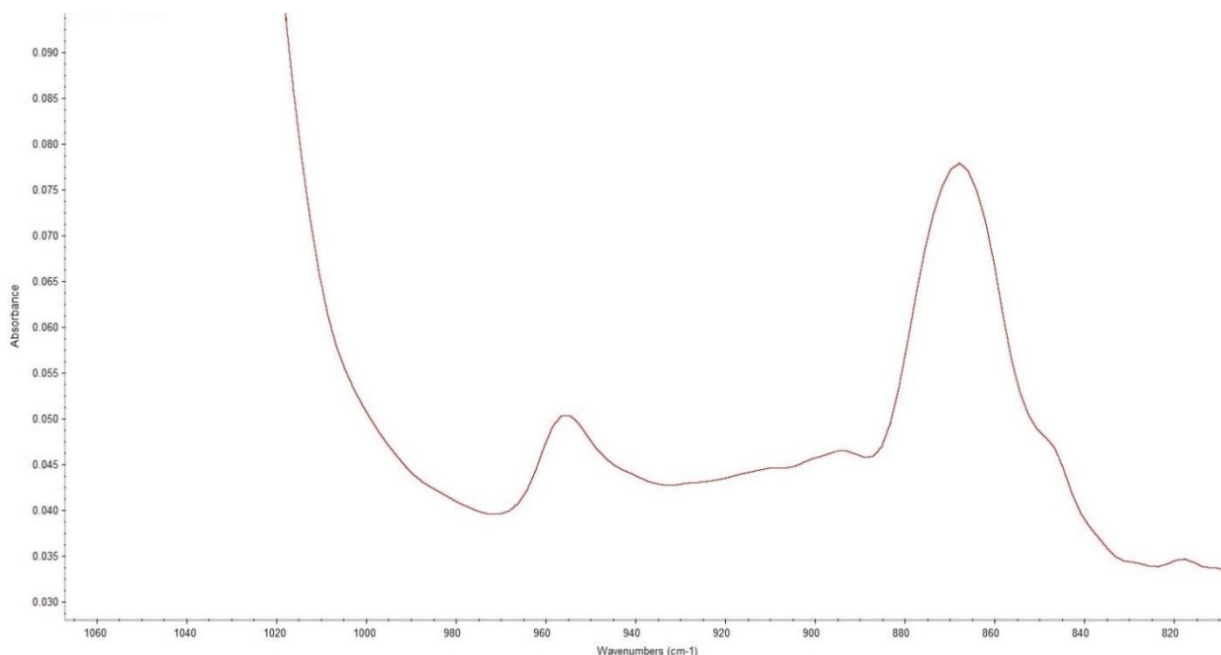


Figura 19 - Ingrandimento di uno spettro FT-IR ATR focalizzato sulla banda 955cm^{-1} di un campione di PLA1.

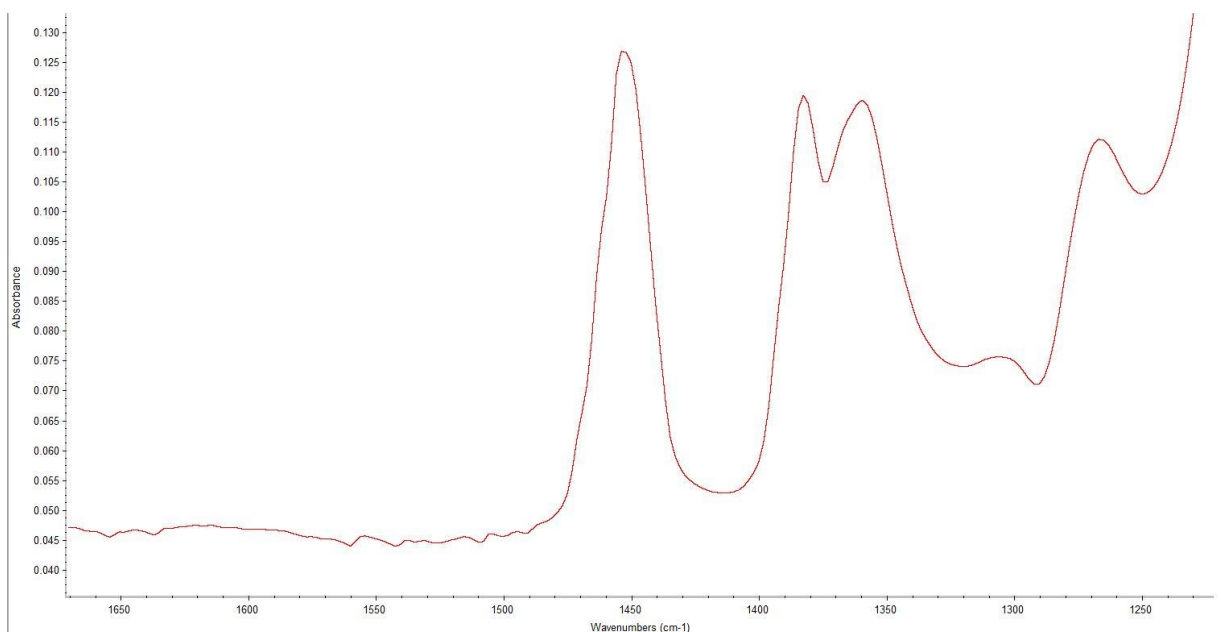


Figura 20 - Ingrandimento di uno spettro FT-IR ATR focalizzato sulla banda 1454cm^{-1} di un campione di PLA1.

La formula utilizzata è quella proposta in letteratura (Meaurio, Lopez-Rodriguez, & Sarasua, 2006):

$$Cristallinità \% = \left(1 - \left(\frac{\frac{Acamp955}{Acamp1454}}{\frac{Aamorfo955}{Aamorfo1454}} \right) \right) * 100$$

Dove: Acamp955 è l'area del picco a 955 cm⁻¹ del campione ; Acamp1454 è l'area del picco a 1454 cm⁻¹ del campione; Aamorfo955 è l'area del picco a 955cm⁻¹ del campione considerato totalmente amorfo ; Aamorfo1454 è l'area del picco a 1454cm⁻¹ del campione considerato totalmente amorfo.

3.2.3 Calorimetria a scansione differenziale

Le proprietà termiche ed i valori di cristallinità percentuale (Xc%) delle varie sezioni delle capsule sono state determinate mediante tecnica di Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) utilizzando lo strumento Perkin Elmer DSC7. Durante tutte le analisi è stato fatto passare nelle celle e nella camera soprastante un flusso di azoto di 40 ml/min. Le analisi sono state effettuate condizionando il campione a 30°C per 1 min e riscaldando da 30 a 200°C ad una velocità di 50°C/min. Lo strumento è stato calibrato in riscaldamento a 50°C/min con Indio (Figura 21) come standard. I campioni ricavati dalle capsule e utilizzati per le analisi pesavano tra 3 e 7 mg.

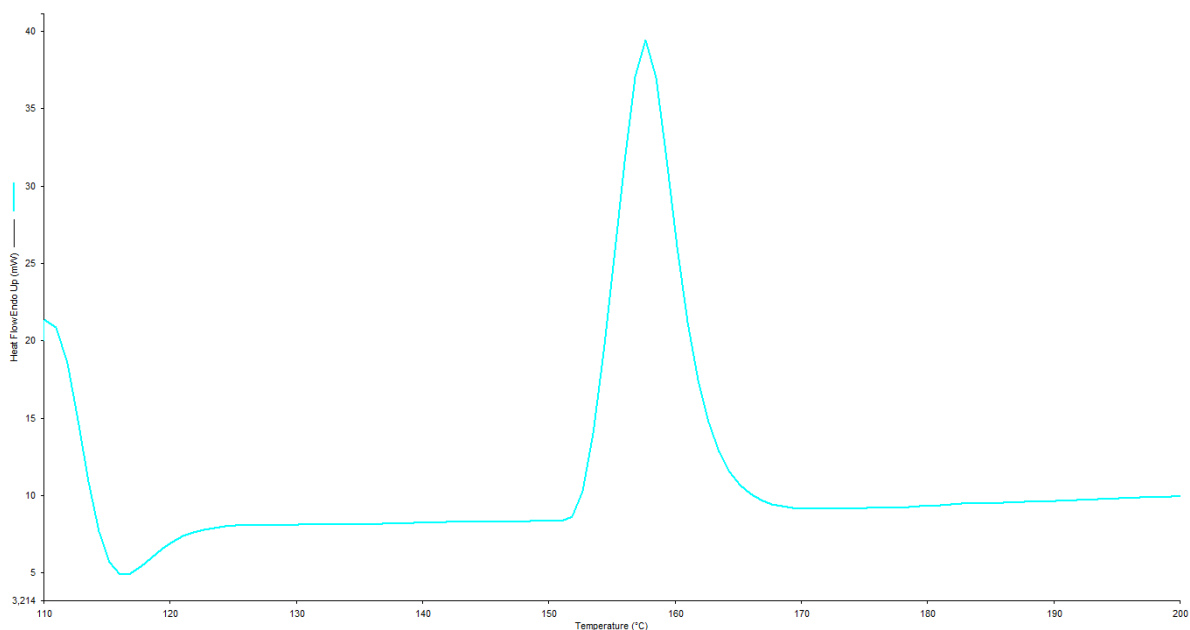


Figura 21 - Termogramma ottenuto dalla calibrazione dello strumento DSC 7 PerkinElmer con Indio. Il valore di ΔH_m trovato è stato di 28.56J/g (tabulato 28.42J/g) e la temperatura di fusione pari a 158°C (tabulato 157°C).

I campioni analizzati per le prove di determinazione della cristallinità per verificare quale fosse il metodo più affidabile, veloce, accurato e preciso (tra DSC, FT-IR ATR e Bilancia di Mohr) sono stati prelevati solamente dalla parete della capsula per diversi motivi: il campione è il più uniforme possibile e piano, è il più semplice da ottenere ed è ottenibile in modo riproducibile. È infatti risultato sufficiente analizzare solo una parte della capsula per tutte quelle stampate per confrontare le variazioni di cristallinità.

Per la caratterizzazione della capsula avente i parametri ottimali sono stati analizzati campioni provenienti dalle quattro diverse aree della capsula (parete, flangia, fondello ed indebolimento) per garantire una caratterizzazione completa.

Questa tecnica è stata utilizzata per determinazioni del grado di cristallinità e, per determinare la temperatura di transizione vetrosa (T_g), la temperatura di cristallizzazione a freddo (T_{cc}) e la temperatura di fusione (T_m).

Procedura: Si riempie il *dewar* di azoto liquido e si imposta la temperatura del blocco a -60°C . Si preparano i campioni da analizzare negli appositi *pan* in alluminio chiusi con coperchio. Si imposta il programma di temperatura opportuno tramite software Pyris. Si acquisisce la *baseline* da sottrarre ad ogni termogramma (ponendo un *pan* vuoto con coperchio nelle due celle). Successivamente si inserisce il campione nell'apposita cella ed il riferimento nell'altra (*pan* vuoto con coperchio). Si avvia l'analisi con il programma stabilito ed al termine si eseguono le elaborazioni del termogramma.

Si ripete la procedura per tutte le capsule stampate (eccetto la riacquisizione della *baseline*). La procedura è ripetuta su almeno tre campioni per ogni capsula per garantirne l'accuratezza.

Determinazione del grado di cristallinità: per determinare il grado di cristallinità dei campioni è stata sfruttata la formula riportata in letteratura (Wen You, Bin, Min, & Wai Lam, 2011) cioè:

$$\text{Cristallinità (\%)} = \left(\frac{(\Delta H_{cc} + \Delta H_m)}{X_{PLA} * \Delta H^{\circ}_m} \right) * 100$$

Dove: ΔH_{cc} è l'entalpia scambiata nel processo di cristallizzazione a freddo (negativa); ΔH_m è l'entalpia scambiata durante la fusione del campione (positiva); X_{PLA} è la frazione di PLA

nel campione; ΔH^0_m è l'entalpia scambiata durante la fusione di un campione 100% cristallino;

Dai dati presente in letteratura ΔH^0_m è stata considerata pari a 93,1 J/g (Lim, Auras, & Rubino, 2008).

In Figura 22 è riportato un esempio di termogramma ottenuto e sfruttato per la determinazione del grado di cristallinità.

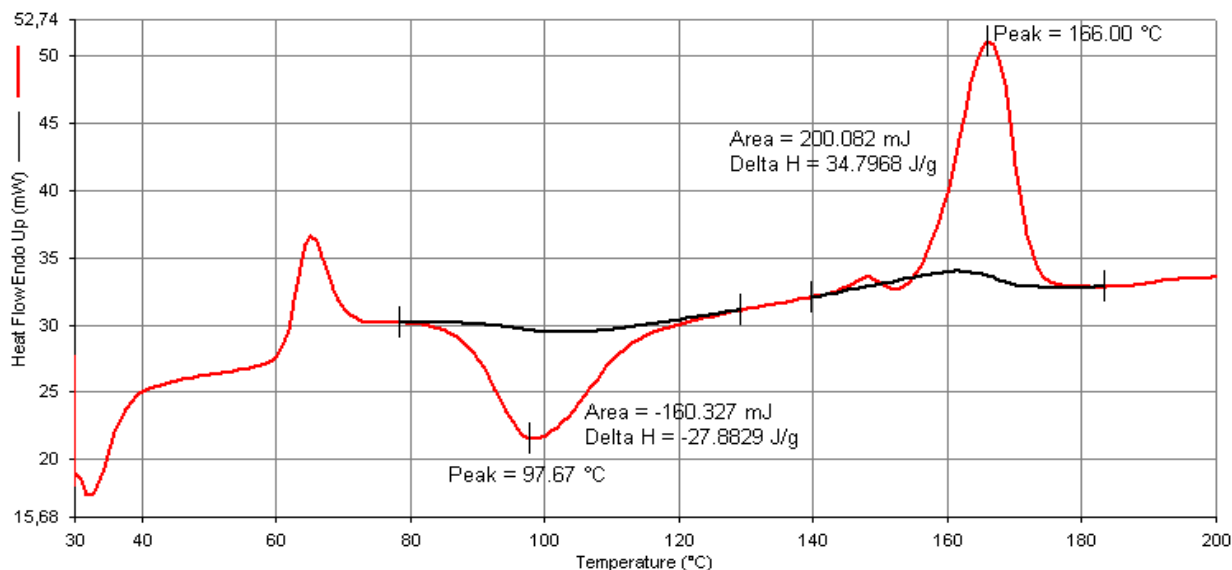


Figura 22 – Esempio di termogramma della parete di una capsula in riscaldamento da 30 a 200°C a 50°C/min. Esempio di elaborazione grafica per l'ottenimento dei valori di entalpia necessari al calcolo del valore del grado di cristallinità.

3.2.4 Bilancia di Mohr – Determinazione densimetrica

Si utilizza una bilancia analitica (Mettler-Toledo XP205DR Excellence Plus) abbinata al kit per la determinazione densimetrica (Mettler-Toledo density Kits XS 11106706). Si devono annotare la temperatura ambiente e quella del liquido utilizzato (etanolo, Sigma-Aldrich, purezza $\geq 99.5\%$). La misura si articola in due parti:

Parte 1: “determinare la densità dell'Etanolo”

Si prende il becher del kit e lo si pone nella bilancia, sotto al supporto. Si appende il pesetto di riferimenti in vetro (“Duran 50” con un volume di 10 mL) al supporto in modo che si trovi sospeso dentro al becher e si aggancia il termometro alla sua parete. Si tara e si versa etanolo

fino a sommergere il campione. Il valore negativo letto in display chiamato “-Ps” serve a calcolare la densità dell’etanolo mediante la seguente formula:

$$\text{densità etanolo} = \left(\frac{Ps}{10} + 0.001 \right) \frac{g}{mL}$$

Parte 2: “determinare la densità dei campioni”

Dopo aver tolto il pesetto in vetro si sostituisce il becher con l'altro contenitore cilindrico in vetro presente nel kit al quale dovrà essere agganciato il termometro. Successivamente si versa l'etanolo presente nel becher dentro al secondo contenitore in vetro per circa i 2/3 del suo volume. Si pone quindi il componente metallico con il piattino da pesata in alto ed il cestello forato in basso, immerso nell'etanolo. Si tara e si pone il campione, del quale si vuole conoscere la densità, nel piattino per determinarne la massa. Si annota la massa (A) e si tara. Quindi si sposta il campione dal piattino al cestello immerso senza toccare quest'ultimo e senza bagnare il piattino. Il valore letto al display dallo strumento, chiamato “-P”, è l'inverso del valore che sarà usato nella formula:

$$\text{densità campione} = \frac{A}{P} * \text{densità etanolo} \left(\frac{g}{mL} \right)$$

Si ripete la “Parte 2” per ogni campione. Sono effettuate tre determinazioni di densità per ogni parte della capsula analizzata per garantirne l’accuratezza.

Preparazione del campione: i campioni sono dei *pellets* o delle capsule. I *pellets* vengono usati tal quali e per ogni pesata se ne usano fino ad arrivare a circa un decimo di grammo. Le capsule sono invece tagliate e per ognuna si determina la densità di ogni “componente”, cioè per: flangia, parete, fondello ed indebolimento.

Determinazione del grado di cristallinità: per poter determinare la cristallinità dei campioni analizzati sono state fatte due assunzioni: l’additività dei contributi di densità date dai singoli componenti del materiale polimerico (PLA ed additivi) e l’assenza di vuoti nei campioni.

La formula utilizzata è riportata in letteratura (Nurul Huda, Dragaun, Bauer, Muschik, & Skalicky, 1985):

$$X_c = \rho_{100c} * (preale - \rho_{100a}) * \left(\frac{100}{preale * (\rho_{100c} - \rho_{100a})} \right)$$

In cui:

ρ_{100c} = densità del PLA 100% cristallino = $1,43\text{g/cm}^3$ (Henton, Gruber, Lunt, & Randall, 2005).

ρ_{100a} = densità del PLA 100% amorfo = $1,24\text{g/cm}^3$ (Henton, Gruber, Lunt, & Randall, 2005)

ρ_{reale} = densità del materiale senza i contributi degli additivi. Per calcolarla è necessario conoscere la densità degli additivi (calcolata con lo stesso metodo) e sommare algebricamente il contributo in base alla percentuale utilizzata.

3.2.5 Test delle performance delle capsule in “macchina U”

I test sulle performance sono stati eseguiti sulle capsule stampate per compressione e su capsule commerciali utilizzando una macchina del caffè “U” (De Longhi Nespresso U), appositamente modificata per aggiungere un indicatore di pressione (Figura 23).



Figura 23 – Macchina De Longhi Nespresso U adattata con indicatore di pressione.

Procedura Test: si prelevano casualmente cinque capsule tra quelle prodotte del campione per il quale si vuole eseguire il test. Si riempiono cinque contenitori con 5.300 g di caffè ciascuno. Con l’ausilio di un cilindro ed un supporto metallico per la saldatura si riempie una capsula con il caffè pressandolo al suo interno. Si pone dunque la capsula con il supporto metallico nella saldatrice e la si salda con un “lid” di alluminio (foglietto) per 6 s a 185°C . Si

rifinisce la capsula con l'ausilio di un cutter eliminandone la parte di lid sporgente. Si ripete per le altre quattro capsule.

Si prende una capsula e la si pone in macchina U impostando a “corto” la tipologia di caffè da ottenere. Si annotano sul foglio il peso del cassetto vuoto per la caduta delle capsule e del bicchiere vuoto (per contenere il caffè erogato). Si avvia l'erogazione chiudendo la camera della macchina U. Si annotano i seguenti parametri: pressione media in erogazione (dall'indicatore di pressione laterale), caduta della capsula (se cade nel cassetto al termine dell'erogazione), foratura della capsula (se sono presenti tre buchi nitidi nella zona di indebolimento), eventuali deformazioni della capsula, perdite di acqua anteriori o posteriori, inoltre si registra il quantitativo in peso (g) di caffè erogato e di acqua persa nel cassetto. Si ripete per tutte e cinque le capsule.

Si esegue l'intera procedura per il numero di test reputati sufficienti per ottenere informazioni sull'andamento delle performance.

Valutazione capsule mediante “Capsule Index”

Per determinare la qualità delle capsule prodotte si valutano le relative performance in macchina U mediante l'uso di un algoritmo che tiene in considerazione la quantità di caffè erogato ed acqua persa paragonandole allo standard commerciale che corrisponde alla capsula originale. Inoltre vengono considerate eventuali deformazioni, capsule non cadute o non forate, perdite di acqua nel bicchiere o nel cassetto per la serie di cinque capsule attribuendo un valore positivo o negativo diverso in base alla gravità del difetto ed alla sua quantità.

L'ordine di gravità crescente dei fattori di difettosità è:

erogazione/perdita nel cassetto (rispetto ad una capsula Nespresso originale) < capsula deformata < capsula non forata < capsula non caduta < perdita anteriore

Da ognuno di questi fattori si ottiene un numero e la somma algebrica di questi valori costituisce il “*Capsule Index*”. Questo è il parametro utilizzato per valutare le capsule testate. Un valore elevato di *Capsule Index* indica una ottima performance della capsula.

3.2.6 Test condizioni di stoccaggio in Stufa

Sono state eseguite due prove per verificare l'effetto delle condizioni ambientali di stoccaggio sulle performance e su alcuni parametri chimico-fisici delle capsule prodotte. Sono state utilizzate due stufe (Angelantoni Lifescience EKOCH 1500) nelle quali sono stati impostati due parametri: temperatura (T) ed umidità relativa percentuale (RH). Per le due prove è stata utilizzata la stessa capsula.

Prova 1: Si impostano la temperatura in stufa a 50°C e RH% = 50%; si pongono al suo interno il numero di campioni necessario ad eseguire i test in macchina erogatrice e le analisi mediante FT-IR ATR e DSC.

Prova 2: Si impostano la temperatura in stufa a 22°C e RH% = 50%; si pongono al suo interno il numero di campioni necessario ad eseguire i test in macchina erogatrice e le analisi mediante FT-IR ATR e DSC.

Si eseguono i test in macchina U con le capsule poste in stufa una o due volte alla settimana fino ad esaurimento campioni e si verificano le prestazioni in funzione del tempo. Inoltre si analizzano le capsule mediante FT-IR ATR e mediante DSC per verificare anche eventuali evoluzioni del grado di cristallinità.

3.2.7 Test proprietà barriera a O₂

La proprietà barriera all'ossigeno delle capsule stampate per compressione è stata misurata determinando la Oxygen Transmission Rate (OTR) utilizzando il Mocon OX-TRAN® Model 2/61 e la metodologia ASTM F-1307. Le analisi sono state effettuate in camera climatizzata a 23°C e al 50% di umidità relativa e considerando il 21% di permeante (ossigeno). Il carrier utilizzato è una miscela di azoto ed idrogeno rispettivamente al 95% e 5%. Il test è stato condotto per 30 min per ogni cella con criterio di convergenza per ciclo dell'1%. Il valore di OTR utilizzato è quello non compensato. Ogni sei celle analizzate è stato acquisito il segnale di “*Global zero*” (indica quanto ossigeno è presente all'interno della tuberia. Ai valori di OTR registrati è stato poi sottratto il valore di “*Individual zero*” cioè il valore corrispondente alla

quantità di ossigeno che passa attraverso il materiale utilizzato per incollare i campioni ai supporti (calcolato utilizzando lo stesso collante e campioni in vetro con $OTR = 0$).

La procedura di analisi si suddivide in tre parti: preparazione dei campioni, condizionamento, analisi.

Per prima cosa si scelgono tre capsule con la stessa composizione ottenute mediante la stessa lavorazione di cui si vuole conoscere il valore di OTR e si pongono sotto cappa insieme alle piastre numerate dello strumento d'analisi. Si prende quindi la pistola miscelatrice con le due cartucce di resina epossidica ed induritore e se ne posa una dose sopra un foglio. Si intinge quindi una capsula nella miscela dal lato della flangia ruotandola per attingere al meglio. Facendo attenzione ad evitare la formazione di filamenti si solleva la capsula e la si pone sulla piastra, con l'ugello da cui esce il carrier all'interno di essa. Si attende il tempo necessario affinché la resina si indurisca. Appena il campione è pronto si può passare alla seconda fase cioè al condizionamento.

Si pongono le piastre con i campioni negli appositi spazi dello strumento e si fissano ben stretti. Si apre e controlla il flusso del carrier (miscela azoto/idrogeno 95/5) al loro interno (10 ml/min). Come da metodica il condizionamento deve essere effettuato almeno per 48 h (che corrisponde al tempo scelto anche per queste analisi).

Al termine delle 48h si procede all'analisi secondo i parametri riportati all'inizio di questo paragrafo.

Una volta terminata l'analisi e salvati i risultati si procede alla pulizia dei supporti ponendoli su una piastra riscaldante a 110°C per degradare parzialmente la resina epossidica permettendone il distacco. Successivamente si rimuove ogni residuo facendo attenzione a non ostruire i fori di passaggio del carrier. Si raffredda fino a temperatura ambiente e si ripete la prova per le capsule necessarie.

3.2.8 Analisi Dinamico-Meccaniche

Le analisi dinamico-meccaniche necessarie per caratterizzare le capsule scelte sono state effettuate in tensione mediante lo strumento DMAQ800 (TA Instruments) con raffreddamento ad aria.

Per ottenere un campione si prende la capsula da analizzare e la si taglia verticalmente in due parti uguali. Si taglia la parte rimasta a metà, parallelamente alla flangia e si elimina la parte superiore. Si rifinisce eliminando la flangia. I campioni per l'analisi si ottengono dal pezzo rimasto fustellandolo a forma di osso di cane. Il campione è considerato rettangolare in analisi per via dell'ancoraggio nello strumento.

I test di caratterizzazione effettuati sono stati due:

- 1) Curve Dinamico-Meccaniche in rampa di temperatura;
- 2) Curve *Stress/Strain*;

1) Curve Dinamico-Meccaniche in rampa di temperatura

In modalità “DMA Multi-Frequency-Strain” si condiziona il campione a 35°C per 5 min. Poi si scalda ad 1°C/min fino a 110°C. L'ampiezza della deformazione è stata di 5µm, la forza di *pre-load* pari a 0,01 N e il *Force Track* di 125%. La frequenza è stata impostata a 1 Hz.

Le curve dinamico-meccaniche in rampa di temperatura sono state ottenute per lo *Storage Modulus* (E'), per il *Loss Modulus* (E'') e *Loss Factor* ($\tan\delta$). I valori di temperatura di transizione vetrosa (T_g), temperatura di cristallizzazione a freddo (T_{cc}) sono stati ottenuti dalla curva relativa a E'' . I valori dei moduli a 35°C e 100°C sono stati ottenuti dalla curva di E' .

2) Curve Stress/Strain

Le prove sono state effettuate a due temperature differenti: 35°C e 55°C per ogni capsula selezionata.

-Prova 35°C: In modalità “DMA *Strain Rate*” si condiziona il campione a 35°C per 0,5 min, poi si aumenta la deformazione del campione di 0,05% *strain/min* impostando la deformazione massima raggiungibile al 2%. Il *pre-load* impostato è stato di 0,001 N con un allungamento iniziale di 0,01%.

-Prova 55°C: In modalità “DMA *Strain Rate*” si condiziona il campione a 55°C per 0,5 min, poi si aumenta la deformazione del campione di 0,05% *strain/min* impostando la deformazione massima raggiungibile al 2%. Il *pre-load* impostato è stato di 0,001 N con un allungamento iniziale di 0,01 %.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Capsule in PLA prodotte per stampaggio a compressione

L'obiettivo di questo progetto di tirocinio e tesi è stato quello di determinare i parametri di lavorazione ottimali che permettessero di migliorare la resistenza termica della capsula ed ottenere le performance migliori durante l'erogazione del caffè da macchine commerciali (nel caso specifico da macchina U prodotta da De Longhi) verificandone l'effetto sulle proprietà chimico-fisiche delle capsule. Per fare questo sono state prodotte per stampaggio a compressione in continuo 23 lotti di capsule (Tabella 2).

I parametri operativi modificati nel corso del tirocinio sono stati: la geometria della capsula, la composizione del materiale, la temperatura dello stampo (temperatura della cavità e del punzone indicati rispettivamente come Tcav. e Tpun.), il tempo ciclo (tc) e le condizioni di stoccaggio.

Tabella 2 - Capsule stampate, numero del lotto e relativi parametri operativi.

N°	Geometria	PLA	Concentrazione Additivo Minerale	Concentrazione Additivo Organico	tempo ciclo (tc)	% Colorante	T lavorazione (°C)	Tcav/Tpun (°C)
1	B	1	AM2	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	183	25/30
2	B	1	AM3	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	183	25/30
3	A	1	AM3	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	185	25/30
4	A	1	AM2	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	185	25/30
5	C	1	AM2	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	185	25/30
6	C	1	AM3	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	185	25/30
7	C	1	AM3	0	4,3 s (250 cpm)	1,8	185	25/30

8	B	2	AM3	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	193	25/30
9	A	2	AM3	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	192	25/30
10	C	2	AM3	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	192	25/30
11	B	2	AM1	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	192	25/30
12	B	2	AM2	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	192	25/30
13	B bis	2	AM3	AO1	4,3 s (250 cpm)	0	192	25/30
14	B	2	AM3	AO2	3,2 s (340 cpm)	0	188	25/30
15	B	2	AM4	AO2	4,3 s (250 cpm)	0	192	25/30
16	B	2	AM4	AO3	4,3 s (250 cpm)	0	189	25/30
17	C	2	AM4	AO3	4,3 s (250 cpm)	0	188	25/30
18	C	2	AM4	AO2	4,3 s (250 cpm)	0	188	25/30
19	B	1	AM4	AO2	4,3 s (250 cpm)	0	182	25/30
20	C	1	AM4	AO2	4,3 s (250 cpm)	0	180	25/30
21	B	1	AM4	AO2	3,2 s (340 cpm)	0	180	25/30
22	B	1	AM4	AO2	7,2 s (150 cpm)	0	180	25/30
23	B	1	AM4	AO2	7,2 s (150 cpm)	0	180	40/40

Per poter definire un parametro come ottimale è risultato necessario misurare alcune proprietà chimico-fisiche e testare le capsule in macchina d'erogazione per verificarne le performance

effettive. Le proprietà chimico-fisiche analizzate sono state il grado di cristallinità, le proprietà barriera all'ossigeno e la densità.

La scelta del PLA come materiale polimerico base per le capsule stampate è stata effettuata perché si voleva utilizzare un polimero biodegradabile e compostabile. Oltre che per questa motivazione, la scelta del PLA è dovuta anche alla sua ampia disponibilità.

Tuttavia il solo PLA non basta per ottenere una capsula stampata per compressione che abbia alta resistenza meccanica, elevate proprietà barriera all'ossigeno, alta resistenza alla temperatura e alla degradazione (termica e idrolitica). Queste proprietà sono necessarie per la tipologia di prodotto in esame e per il suo utilizzo (in macchina d'erogazione la capsula deve infatti resistere a pressione e temperatura elevate, ed il caffè non deve essere raggiunto dall'ossigeno in fase di stoccaggio per non degradarne le proprietà organolettiche). Per questo motivo è risultato indispensabile additivare il PLA con composti inorganici ed organici che ne migliorassero le proprietà. Non si è voluto optare per l'utilizzo di PBS (poli-butilene-succinato), largamente utilizzato fino ad ora come additivo rinforzante dal momento che in lavorazione libera THF (sospetto cancerogeno) quindi è stato deciso impiegare gli additivi indicati come AM (additivo minerale) ed AO (additivo organico).

“AM” è stato scelto perché incrementa la resistenza meccanica, la proprietà barriera all'ossigeno e la nucleazione in raffreddamento (effetto nucleante) del PLA.

“AO” è stato scelto per il suo effetto plastificante e come distaccante, cioè per permettere alla capsula raffreddata di separarsi più facilmente dallo stampo. Questo additivo migliora anche la lavorabilità del fuso in fase di estrusione (notata in particolar modo per il PLA2 che presenta una catena macromolecolare più lunga ed una maggiore viscosità del fuso).

Inoltre entrambi gli additivi non inficiano la classificazione del materiale come compostabile e biodegradabile.

La temperatura di lavorazione impostata (Tabella 2) non è la stessa per ogni capsula a causa della differente formulazione. Le capsule a base di PLA1 richiedono mediamente una temperatura di fusione più bassa, rispetto a quelle a base di PLA2, perché la loro catena macromolecolare è più corta (e ciò si riflette su una minore viscosità del fuso ed una maggiore lavorabilità). Anche la presenza ed il quantitativo degli additivi influiscono sulla temperatura di fusione. Un maggiore quantitativo di AM richiede una temperatura di fusione superiore e viceversa. Un maggiore quantitativo di AO richiede invece una temperatura di fusione

inferiore e viceversa (effetto opposto ad AM). Questo perché AO fluidifica il fuso mentre AM ne incrementa la viscosità e per poterlo lavorare è necessario incrementare la temperatura.

4.2 Confronto tra metodi per la determinazione del grado di cristallinità

La Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) è il metodo scelto con cui effettuare il confronto con gli altri proposti per la determinazione del grado di cristallinità perché è, teoricamente, il più affidabile, accurato e fornisce analisi riproducibili. La motivazione più importante rimane il fatto che sia il metodo maggiormente in uso per questo tipo di determinazioni sul PLA e quindi sono presenti più dati in letteratura.

Il motivo per cui si è cercato di confrontare i risultati ottenuti mediante DSC e mediante gli altri metodi scelti è la necessità di trovarne uno che fosse più veloce, altrettanto accurato ed affidabile per poter ridurre i tempi di analisi e conseguentemente i loro costi (aspetto molto importante specialmente in azienda).

Per velocizzare le operazioni di confronto dei metodi è stato deciso di ottenere i campioni da una sola parte della capsula. È stata scelta la parete della capsula perché il campione ricavato è il più uniforme possibile e piano, è il più semplice da ottenere ed è ottenibile in modo riproducibile. Per i confronti non sarebbe stato possibile utilizzare l'indebolimento. Per la Bilancia di Mohr l'eccessiva leggerezza, lo spessore e la forma di questa zona della capsula falsavano il valore di densità ottenuto mentre nel caso della DSC si otteneva un termogramma dal quale si ricavava un grado di cristallinità meno attendibile (vedi termogramma nel paragrafo 4.6.1 in blu).

4.2.1 Confronto DSC / FT-IR ATR

Il confronto tra l'accuratezza dei due metodi DSC e FT-IR ATR è stato effettuato su campioni provenienti dalle capsule dei lotti 15, 16, 21, 22 e 23 (Tabella 2 e Tabella 3). È stato scelto di non utilizzare tutte le capsule perché non era necessario. Il numero di capsule scelte e campioni ottenuti è stato sufficiente per permettere un confronto attendibile tra i due metodi. In aggiunta sono state scelte capsule i cui valori di grado di cristallinità attesi spaziavano dal minimo al massimo.

Le equazioni utilizzate per il calcolo del grado di cristallinità sono quelle riportate nel capitolo 3 (materiali e metodi) mentre il test t è stato effettuato con l'ausilio del foglio di calcolo elettronico (Excel) e da come risultato la probabilità che i due metodi siano correlabili.

Tabella 3 - Confronto dei gradi di cristallinità (X_c) ottenuti per i campioni analizzati mediante DSC e FT-IR ATR. L'errore riportato è la deviazione standard.

Capsula	X_c FT-IR ATR con deviazione standard (%)	X_c DSC con deviazione standard (%)	Test t
15	(45 ± 7)	(10 ± 1)	7,47E-04
16	(38 ± 7)	(11 ± 2)	1,63E-03
21	(46 ± 3)	(10 ± 1)	4,54E-04
22	(49 ± 1)	(12 ± 1)	9,55E-08
23	(37 ± 1)	(14 ± 1)	1,50E-05

Dai risultati ottenuti (Tabella 3) si evince che per la DSC i valori del grado di cristallinità determinati sembrano abbastanza precisi per ogni capsula. Quelli determinati tramite FT-IR ATR sembrano essere più discordanti per alcune capsule, ad esempio per la capsula 15 i valori ottenuti variano da 41,7 a 51,7.

Come errore associato al valore medio ottenuto è stata utilizzata la deviazione standard (da letteratura).

Come si poteva intuire anche dall'osservazione dei risultati, il test t conferma che nel caso di questi manufatti prodotti con le formulazioni scelte (Tabella 2) non è possibile utilizzare direttamente il metodo FT-IR ATR per la determinazione del grado di cristallinità cioè i due metodi non sono correlabili.

Si è cercato quindi se fosse presente una differenza costante tra i valori ottenuti con i due metodi, cioè se il ΔX_c fosse costante per poter ipotizzare una correlazione. Gli errori elevati dei risultati ottenuti tramite FT-IR ATR non hanno permesso questo tipo di correlazione.

Le osservazioni svolte portano tutte alla conclusione che per il nostro caso il metodo proposto per la determinazione del grado di cristallinità mediante FT-IR ATR non è correlabile con il metodo DSC.

L'ampio discostamento tra i valori ottenuti può essere dovuto al fatto che tramite DSC si determina il grado di cristallinità medio di un intero campione (di un volume) mentre tramite FT-IR ATR si determina quello pressoché di un punto in superficie (viene infatti analizzata un'area dell'ordine dei micrometri quadrati).

4.2.2 Confronto DSC / Bilancia di Mohr

Il confronto tra l'accuratezza dei due metodi DSC e Bilancia di Mohr è stato effettuato sugli stessi campioni provenienti dalle capsule dei lotti 15, 16, 21, 22 e 23 (Tabella 2 e Tabella 4). Anche in questo caso è stato scelto di non utilizzare tutte le tipologie di capsule perché non era necessario. Come detto in precedenza sono state scelte le capsule i cui valori di grado di cristallinità attesi spaziavano dal minimo al massimo.

Le equazioni utilizzate per il calcolo del grado di cristallinità sono quelle riportate nel capitolo 3 (materiali e metodi) mentre il test t è stato effettuato con l'ausilio del foglio di calcolo elettronico (Excel) e da come risultato la probabilità che i due metodi siano correlabili.

Tabella 4 - Confronto dei gradi di cristallinità (X_c) ottenuti per i campioni analizzati mediante DSC e Bilancia di Mohr. L'errore riportato è la deviazione standard.

Capsula	X_c Bilancia di Mohr con deviazione standard (%)	X_c DSC con deviazione standard (%)	Test-t
15	(4 ± 1)	(10 ± 1)	5,85E-04
16	(3 ± 1)	(11 ± 2)	7,71E-03
21	(2 ± 1)	(10 ± 1)	2,62E-05
22	(4 ± 1)	(12 ± 1)	4,77E-04
23	(4 ± 1)	(14 ± 1)	2,39E-03

Dai risultati ottenuti (Tabella 4) si evince che per i due metodi i valori del grado di cristallinità determinati sembrano abbastanza precisi per ogni capsula.

Come errore associato al valore medio ottenuto è stata utilizzata la deviazione standard.

Anche per il confronto tra DSC e Bilancia di Mohr come si poteva intuire dall'osservazione dei risultati, il test t conferma che nel caso di questi manufatti prodotti con le formulazioni scelte (Tabella 2) non è possibile utilizzare direttamente il metodo della Bilancia di Mohr per la determinazione del grado di cristallinità cioè i due metodi non sono correlabili.

Si è cercato quindi se fosse presente una differenza costante tra i valori ottenuti con i due metodi, cioè se il ΔX_c fosse costante per poter ipotizzare una correlazione. L'eccessiva variazione tra i ΔX_c non ha permesso questo tipo di correlazione.

Le osservazioni svolte portano tutte alla conclusione che per il nostro caso il metodo proposto per la determinazione del grado di cristallinità mediante Bilancia di Mohr non è correlabile con il metodo DSC.

Il discostamento tra i valori ottenuti con i due metodi può essere dovuto alla presenza di vuoti all'interno del campione che non permettono una corretta determinazione del valore di densità portando quindi ad un valore più basso (che si riflette su un minore grado di cristallinità) in

linea con i risultati ottenuti. In alternativa o in aggiunta l'assunzione fatta sull'additività dei contributi potrebbe non essere valida.

4.2.3 Scelta del metodo

Alla luce dei risultati ottenuti è stato deciso di utilizzare la tecnica DSC per la determinazione del grado di cristallinità e di utilizzare il metodo Bilancia di Mohr per la determinazione della sola densità.

4.3 Variazione dei parametri di processo

I parametri di lavorazione investigati sono stati: la geometria della capsula, la composizione della mescola, la temperatura dello stampo, il tempo ciclo e le condizioni di stoccaggio.

- **Geometria:** variazione fisica della forma della capsula localizzata nella flangia atta al miglioramento della tenuta della capsula una volta inserita in macchina d'erogazione per evitare fuoriuscite di acqua nel cassetto.
- **Composizione:** variazione della formulazione della capsula cioè del tipo di PLA e del quantitativo degli additivi AM e AO.
- **Temperatura dello stampo:** variazione della temperatura di raffreddamento di cavità e punzone.
- **Tempo ciclo:** variazione del tempo impiegato per lo stampaggio a compressione in continuo della capsula (dall'uscita del materiale polimerico dall'estrusore al distacco della capsula dallo stampo).
- **Condizioni di stoccaggio:** variazione di temperatura ed umidità relativa.

Come detto in precedenza per poter definire un parametro come ottimale è risultato necessario misurare alcune proprietà chimico-fisiche e testare le capsule in macchina d'erogazione per verificarne le performance.

I parametri chimico-fisici determinati e correlati ai parametri operativi utilizzati sono stati il grado di cristallinità (determinato mediante DSC), la densità (determinata mediante Bilancia di Mohr) e le proprietà barriera all'ossigeno (determinando l'OTR con l'apparecchiatura MOCON).

Le performance sono state valutate utilizzando una macchina d'erogazione "U" (De Longhi – Nespresso U) utilizzando un algoritmo che tiene in considerazione la quantità di caffè erogato ed acqua persa paragonandole allo standard commerciale che corrisponde alla capsula originale. Inoltre considera eventuali deformazioni, capsule non cadute o non forate, perdite di acqua nel bicchiere o nel cassetto. I vari effetti vengono espressi per una serie di cinque (ad eccezione della Nespresso originale per la quale ne sono state testate 8) capsule appartenenti allo stesso lotto e gli attribuisce un valore positivo o negativo diverso in base alla gravità del difetto ed alla sua quantità (come riportato nel paragrafo "Valutazione capsule mediante *"Capsule Index"*" in materiali e metodi).

Figura 24 - Capsula Nespresso originale in alluminio.

Da ognuno di questi fattori si ottiene un numero e la somma algebrica di questi valori costituisce il "*Capsule Index*" che è il parametro utilizzato per valutare le capsule testate. Un valore elevato di *Capsule Index* (C.I.) indica una ottima performance della capsula.



Il valore di riferimento è quello ottenuto dall'algoritmo per il test delle performance eseguito sulla capsula originale Nespresso (Figura 24).

Il "*Capsule Index*" dato dall'algoritmo per questa capsula è risultato essere di 145 (Figura 25).

NESPRESSO ORIGINALE			
#	Caffè Erogato	Acqua Cassetto	Macchina Caffè: U
1	23.95	3.50	Perdita Anteriore 0 /5
2	25.00	4.10	Perdita Posteriore 0 /5
3	25.15	4.60	Cadute 5 /5
4	23.90	4.10	Fori 5 /5
5	25.15	4.10	Deformazioni 0 /5
6	26.30	3.70	
7	25.70	3.55	
8	25.45	4.05	

NESPRESSO ORIGINALE			
F(erogazione)	F(perdita)	F (meccanica)	Capsule Index
100	0	45	145

Figura 25 - Risultati del test sulle performance e dell'algoritmo della capsula originale con valore di *Capsule Index*.

Il valore di *Capsule Index* ottenuto per la capsula originale è stato considerato come riferimento durante il periodo di tesi. Tuttavia gli standard minimi e ottimali di *Capsule Index* da raggiungere (Figura 26b) sono stati decisi ed ottenuti in base ai risultati avuti dai test sulle performance di altre capsule Nespresso compatibili composte in materiali “*bio*” presenti sul mercato (Figura 26a).

	F(erogazione)	F(perdita)	F(meccanica)	Capsule Index
GIMOKA PBT BISIO CONICA GRIGIA	73	-24	40	89
PELLINI TOP PBT BISIO CONICA ROSSA	71	-20	45	96
CAFFE' PASQUALINI BISIO CONICA PBT ORO	86	-11	45	120
CAFFE' B1970 BISIO CONICA PBT VERDE	89	-10	45	124
MEDIA	80	-16	44	107

a)

TARGET PROTOTIPAZIONE (Minimo)				
#	Caffè Erogato	Acqua Cassetto	Macchina Caffè:	U
1	16.00	10.00	Perdita Anteriore	0 /5
2	16.50	11.00	Perdita Posteriore	5 /5
3	18.00	11.00	Cadute	4 /5
4	18.50	10.50	Fori	5 /5
5	18.50	10.00	Deformazioni	3 /5

TARGET PROTOTIPAZIONE (Minimo)				
F(erogazione)	F(perdita)	F(meccanica)	Capsule Index	
70	-15	31	86	

b)

TARGET PROTOTIPAZIONE (Ottimale)				
#	Caffè Erogato	Acqua Cassetto	Macchina Caffè:	U
1	18	9.5	Perdita Anteriore	0 /5
2	18.5	9.5	Perdita Posteriore	5 /5
3	19	9.5	Cadute	4 /5
4	19	9.5	Fori	5 /5
5	19.5	9.5	Deformazioni	3 /5

TARGET PROTOTIPAZIONE FLO (Ottimale)				
F(erogazione)	F(perdita)	F(meccanica)	Capsule Index	
75	-11	31	95	

Figura 26 - Valori di *Capsule Index* di capsule commerciali ricavati da una analisi di mercato (a) e target di prototipazione minimo e massimo per le capsule prodotte durante il tirocinio (b).

I test delle performance sono stati effettuati per tutte le capsule stampate nel corso del tirocinio. Per verificare l'effetto dei singoli parametri operativi sulle performance e sui parametri chimico-fisici sono stato utilizzati i risultati ottenuti per prove in cui l'unico parametro che variava era quello di cui voleva essere investigato l'effetto. A questo scopo erano possibili più combinazioni di confronti tra lotti di capsule. Ne saranno riportati solo alcuni esempi perché tutti i test eseguiti per ogni parametro portavano alle stesse conclusioni.

4.3.1 Geometria

Il parametro “geometria” gioca un ruolo molto importante perché il suo scopo è quello di garantire la tenuta della capsula in macchina d’erogazione durante l’erogazione stessa e di limitare la fuoriuscita di acqua nel cassetto (ricordando che più acqua viene persa, meno caffè viene erogato, questo viene indicato nei test come “perdita posteriore”).

Sono state testate tre tipi di geometria che rappresentano tre differenti modificazioni fisiche della capsula nella zona della flangia differenti denominati A, B e C con lo scopo di trovare quella ottimale che permettesse di ottenere le migliori performance e un minore quantitativo di acqua persa nel cassetto.

Per poter verificare l’effetto della sola geometria sono stati confrontati i valori di *Capsule Index* ottenuti per le capsule 3 (geometria A), 2 (geometria B) e 6 (geometria C) (Tabella 2) le cui condizioni di stampaggio differivano solamente per questo fattore.

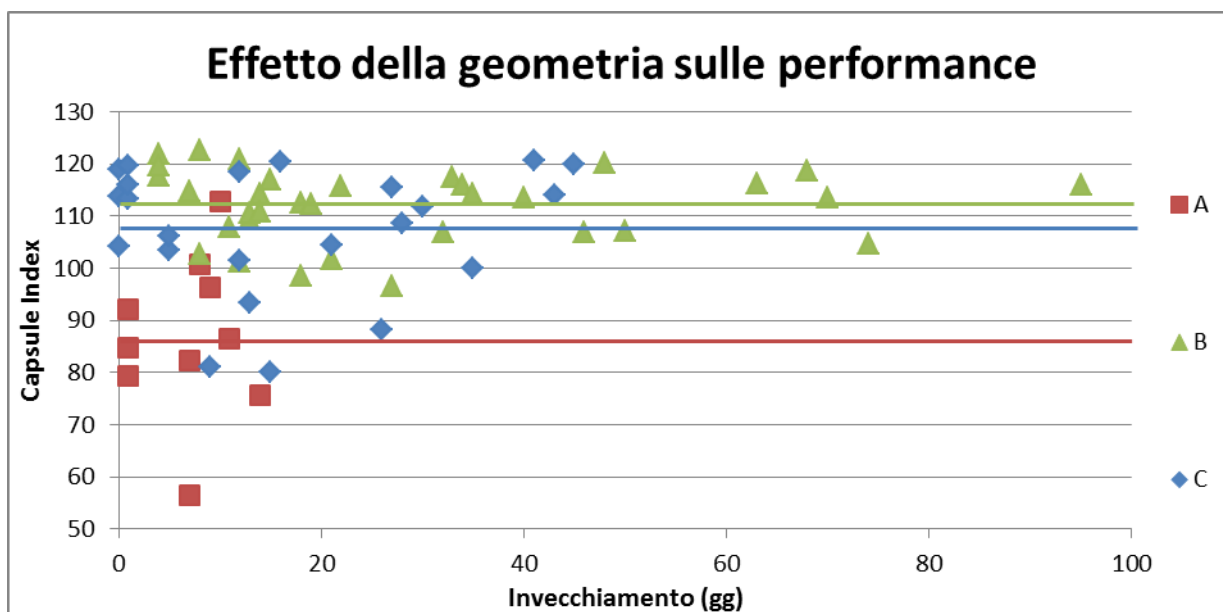


Figura 27 - Grafico relativo all’andamento delle performance della capsula in funzione dell’invecchiamento espresso in giorni per effetto della geometria.

Nel grafico (Figura 27) sono state inserite tre rette corrispondenti ai valori medi del Capsule Index per le tre geometrie. Tali valori sono risultati essere: 86 per la geometria A (linea rossa), 108 per la geometria C (linea blu) e 112 per la geometria B (linea verde). Come si nota dai valori medi la geometria A è risultata essere la meno performante (valore medio ampiamente inferiore a quello delle altre geometrie). La geometria B è risultata essere la più

performante, tuttavia la geometria C non si è discostata di molto (in riferimento al valore medio). La geometria B è risultata essere anche la più stabile nel tempo cioè il valore di Capsule Index ha avuto fluttuazioni minori.

Per le tre geometrie sono stati determinati i valori del grado di cristallinità e densità. Il valore del grado di cristallinità e densità è stato considerato uguale per tutte le tenute (e verificato sperimentalmente) dal momento che tutte le condizioni che le modificazioni fisiche apportate non possono influenzare questi parametri.

Valore medio, con errore, del grado di cristallinità (X_c) per le capsule dei lotti 3, 2 e 6 rispettivamente con geometria A-B-C (PLA 1, AM3, AO1):

$$X_c = (10 \pm 1) \%$$

Valore medio, con errore, di densità per le capsule dei lotti 3, 2 e 6 rispettivamente con geometria A-B-C (PLA 1, AM3, AO1):

$$\rho = (1,266 \pm 0,003) \text{ g/ml}$$

Si nota comunque che la geometria A rientra nel target minimo di prototipazione e le geometrie B e C superano ampiamente anche il target ottimale.

Basandosi sui risultati ottenuti la geometria A è stata scartata e la geometria B è stata individuata come la migliore.

4.3.2 Composizione

In seguito sono riportati i risultati in riferimento alla geometria B sia perché è stata individuata come la migliore sia perché gli andamenti e le conclusioni tratte erano le stesse trovate per la geometria C.

I componenti rientranti nel parametro “composizione” che hanno effetto sulle performance e sui parametri chimico-fisici sono il tipo di PLA scelto ed il quantitativo presente dei due additivi (AM ed AO).

4.3.2.1 Effetto della variazione del PLA

È stato deciso di utilizzare due tipologie di PLA (Ingeo™ biopolymer 3260HP e Ingeo™ biopolymer 3100HP caratterizzati da un diverso peso molecolare indicati rispettivamente come 1 e 2) per cercare di influenzare il valore del grado di cristallinità e per verificare se le proprietà barriera ne fossero influenzate. I risultati relativi alle proprietà barriera saranno riportati nel rispettivo paragrafo (4.4).

Per poter verificare l'effetto del PLA utilizzato sono stati confrontati i valori di *Capsule Index* ottenuti per le capsule 15 e 19 (Tabella 2) le cui condizioni di stampaggio differivano solamente per questo fattore.

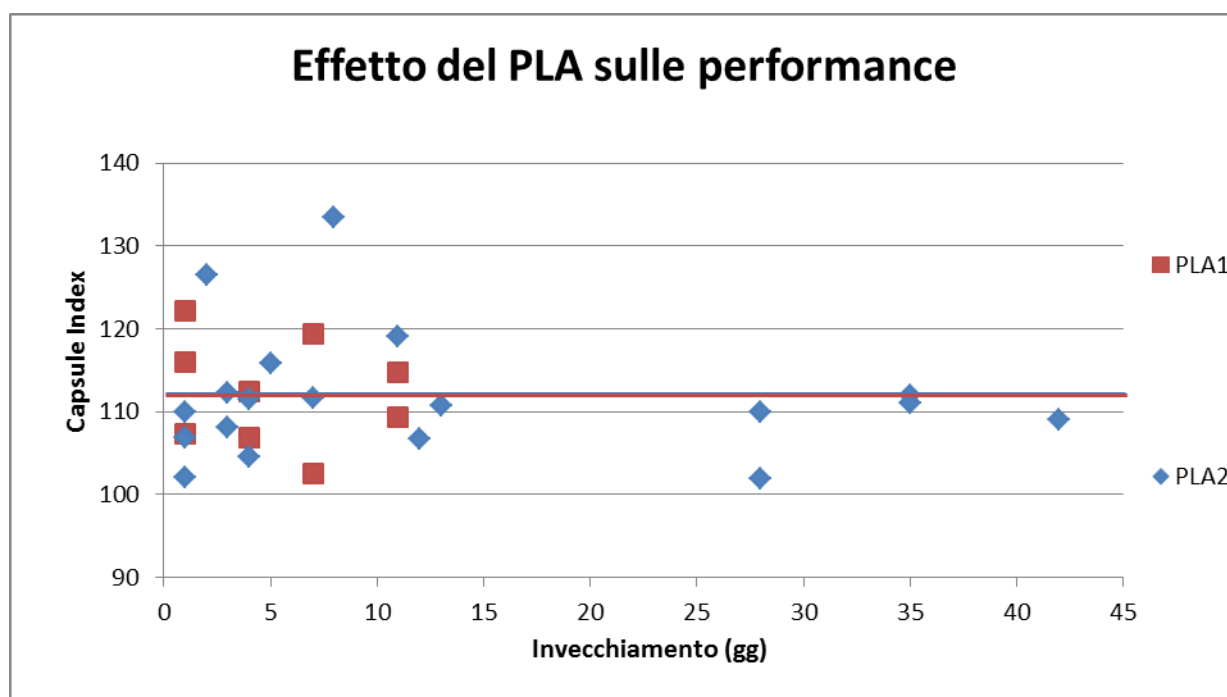


Figura 28 - Grafico relativo all'andamento delle performance in funzione dell'invecchiamento della capsula espresso in giorni per effetto del PLA utilizzato.

Come mostrato nel grafico (Figura 28) le medie ottenute dei valori di *Capsule Index* sono risultate essere uguali. È quindi possibile considerare i due PLA come aventi lo stesso effetto sulle performance.

Per i due casi sono stati determinati i valori del grado di densità e cristallinità.

- **Densità media:** per le capsule costituite da PLA 1 è $(1,274 \pm 0,007)$ g/ml, per le capsule con PLA 2 è $(1,277 \pm 0,002)$ g/ml.

Come si può osservare dei valori numerici la densità non è significativamente influenzata dal tipo di PLA.

- **Valori di grado di cristallinità medio:** per la capsule costituite da PLA1 è (12 ± 1) %, per la capsule con PLA2 è (10 ± 1) %

I valori mostrano come la densità non sia influenzata dal tipo di PLA utilizzato, mentre il grado di cristallizzazione lo è leggermente. Infatti, tenendo in considerazione l'errore, c'è la possibilità che il grado di cristallinità della capsula stampata utilizzando PLA1 sia di un 1-2% superiore rispetto all'altra capsula.

Si nota come, anche in questo caso, entrambe le capsule superino ampiamente il target ottimale.

In base ai risultati ottenuti è corretto valutare caso per caso per poter decidere quale sia il PLA ottimale. La tecnologia e la geometria ci permettono una certa flessibilità tramite l'ottimizzazione dell'additivazione. Osservando tutti i test effettuati sulle performance ed i valori di *Capsule Index* è stato possibile osservare come l'utilizzo del PLA1 comporti performance migliori per capsule con concentrazione di AM da AM1 ad AM3 mentre per la capsula con concentrazione di AM pari ad AM4 è risultato essere consigliato utilizzare il PLA2. Cioè la scelta del tipo di PLA è stata fatta per una combinazione di effetti dovuti sia alla variazione del PLA sia dell'additivo AM.

4.3.2.2 Effetto della variazione dell'additivo minerale

Per quanto riguarda l'additivo minerale denominato AM è stato deciso di stampare capsule contenenti una sua differente concentrazione per verificarne l'effetto sulle performance e per incrementare il grado di cristallinità per via del suo effetto nucleante.

Per poter verificare l'effetto dell'additivo minerale sono stati confrontati i valori di *Capsule Index* ottenuti per le capsule 11, 12 e 13 (Tabella 2) aventi concentrazione di AM crescente rispettivamente AM1, AM2 e AM3 le cui condizioni di stampaggio differivano solamente per questo fattore.

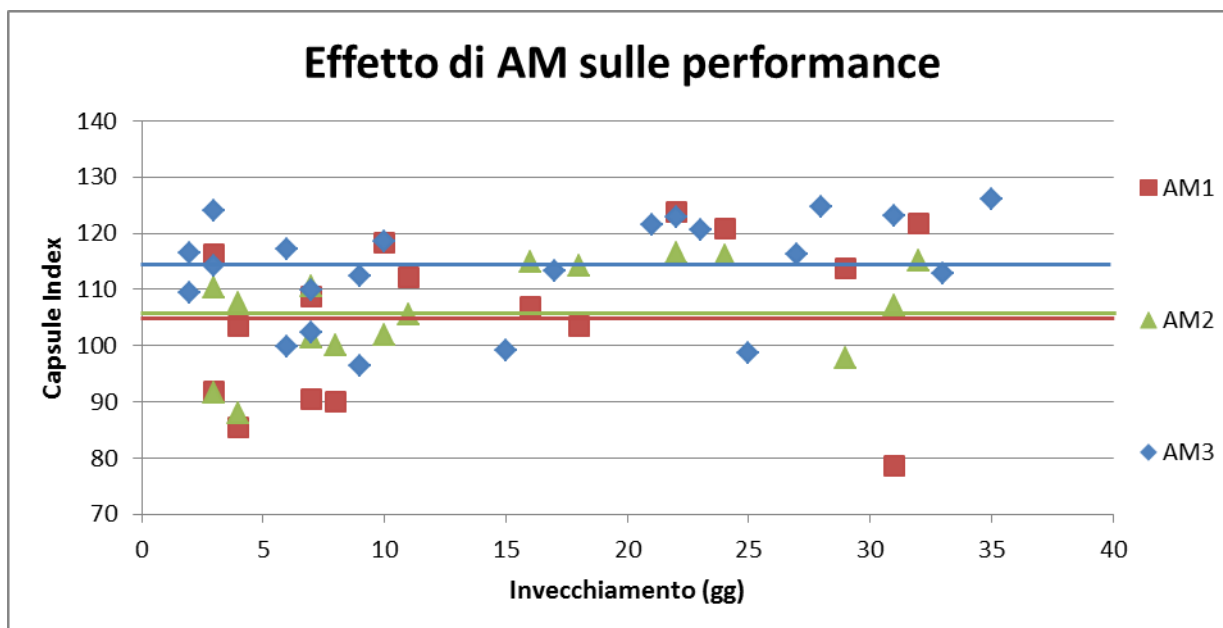


Figura 29 - Grafico relativo all'andamento delle performance in funzione dell'invecchiamento della capsula espresso in giorni per effetto della concentrazione di AM.

Nel grafico (Figura 29) sono state inserite le tre rette corrispondenti ai valori medi del *Capsule Index* per le capsule testate. I valori medi sono risultati essere: 105 per la capsula con concentrazione di AM pari a AM1 (linea rossa), 106 per la capsula con concentrazione di AM pari a AM2 (linea verde) e 114 per la capsula con concentrazione di AM pari a AM3 (linea blu). Come si nota dai valori medi le performance sono influenzate dal contenuto di AM ed incrementano all'aumentare di AM. Infatti le performance migliori sono state registrate per la capsula contenente un quantitativo maggiore di AM (AM3).

Per le tre capsule sono stati determinati i valori del grado di densità e cristallinità.

- **Densità media:** per la capsula con AM1 è $(1,251 \pm 0,003)$ g/ml, per la capsula con AM2 è $(1,260 \pm 0,002)$ g/ml, per la capsula con AM3 è $(1,273 \pm 0,002)$ g/ml.

Come ci si aspettava la densità cresce con l'aumentare del contenuto di AM nella formulazione (perché AM ha densità maggiore del PLA).

- **Valori di grado di cristallinità medio:** per la capsula con AM1 è (10 ± 1) %, per la capsula con AM2 è (13 ± 2) %, per la capsula con AM3 è (11 ± 1) %.

Non sono state registrate significative variazioni del grado di cristallinità.

Anche in questo caso tutte le capsule testate superano ampiamente il target ottimale.

In base ai risultati ottenuti si può dire che a quantitativi maggiori di AM corrispondono performance migliori.

4.3.2.3 Effetto della variazione dell'additivo organico

L'additivo organico denominato AO è stato inizialmente scelto come distaccante (del manufatto dallo stampo) e fluidificante (del fuso polimerico). Come è stato notato nello stampaggio delle capsule del lotto 7 che non lo contiene, AO è risultato indispensabile per l'intero processo perché in sua assenza la capsula non riusciva ad uscire dallo stampo. Successivamente è stato scelto di verificarne le proprietà di plastificante aumentandone il quantitativo in formulazione osservando l'effetto sulle performance e sulle proprietà chimico-fisiche.

Per poter verificare l'effetto di AO sono stati confrontati i valori di *Capsule Index* ottenuti per le capsule 9, 15 e 16 (Tabella 2) aventi concentrazione di AO crescente rispettivamente AO1, AO2 e AO3 le cui condizioni di stampaggio differivano per questo fattore e nel caso della capsula 9 anche per AM che però come si è visto nel precedente paragrafo, non influenza il valore del grado di cristallinità.

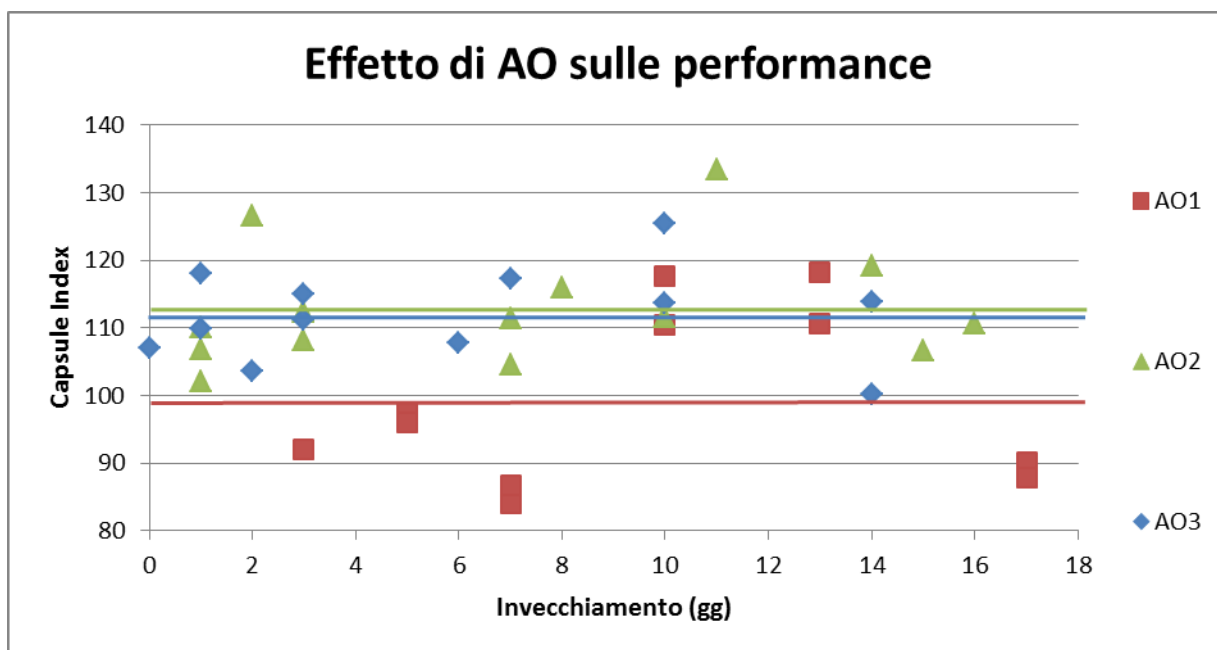


Figura 30 - Grafico relativo all'andamento delle performance in funzione dell'invecchiamento della capsula espresso in giorni per effetto di AO.

Nel grafico (Figura 30) sono state inserite le tre rette corrispondenti ai valori medi del *Capsule Index* per le capsule testate. I valori medi sono risultati essere: 99 per la capsula con concentrazione di AO pari a AO1 (linea rossa), 113 per la capsula con concentrazione di AO pari a AO2 (linea verde) e 112 per la capsula con concentrazione di AO pari a AO3 (linea blu). Come si nota le performance sono influenzate da AO ed incrementano aumentando da AO1 ad AO2. Rimangono invece pressoché invariate passando da AO2 ad AO3.

Per le tre capsule sono stati determinati i valori del grado di densità cristallinità.

- **Densità media:** per la capsula con concentrazione di AO pari a AO1 è $(1,265 \pm 0,002)$ g/ml, per la capsula con concentrazione di AO pari a AO2 è $(1,277 \pm 0,002)$ g/ml, per la capsula con concentrazione di AO pari a AO3 è $(1,272 \pm 0,001)$ g/ml.

Nel caso di AO2 si ha densità maggiore rispetto ad AO3 perché ha meno additivo organico (che abbassa la densità). Il caso AO1 ha invece densità minore per via del minore quantitativo di AM nella capsula.

- **Valori del grado di cristallinità medio:** per la capsula AO1 è (11 ± 2) %, per la capsula con AO2 è (10 ± 1) %, per la capsula con AO3 è (11 ± 2) %.

Come ci si attendeva non sono state registrate significative variazioni del valore del grado di cristallinità.

Tutte le capsule testate superano ampiamente il target ottimale.

Dal momento che le performance migliori sono state registrate per la capsula con concentrazione di AO pari a AO2 è stato deciso che questa concentrazione fosse quella ottimale.

4.3.3 Temperatura dello stampo

Questo è il parametro che “controlla” il raffreddamento del materiale polimerico fuso e ne permette l’indurimento (e il minore o maggiore grado di cristallizzazione) all’interno dello stampo. La temperatura dello stampo è un fattore molto importante perché è capace di influenzare molti dei parametri considerati in questo progetto di tirocinio e tesi. Infatti basse temperature portano ad un raffreddamento più rapido, a valori più bassi del grado di cristallinità e ad un tempo ciclo più basso, viceversa, temperature di raffreddamento più alte

comportano un raffreddamento più lento, un grado di cristallinità maggiore e tempi ciclo più alti (se si distaccasse il manufatto anticipatamente si deformerebbe).

Tutte le capsule stampate (Tabella 2) presentano questo parametro impostato alla temperatura minima di raffreddamento per questo materiale di 25/30°C rispettivamente per la cavità e per il punzone dello stampo tuttavia, per investigarne l'effetto sulle performance e sulle proprietà chimico-fisiche, è stato scelto di stampare un lotto di capsule alla temperatura più alta permessa dalla macchina (CCM-H18).

Per poter verificare l'effetto della temperatura dello stampo sono stati confrontati i valori di *Capsule Index* ottenuti per le capsule 22 e 23 (Tabella 2) aventi le temperature della cavità/punzone rispettivamente di 25/30°C e 40/40°C le cui condizioni di stampaggio differivano solamente per questo fattore.

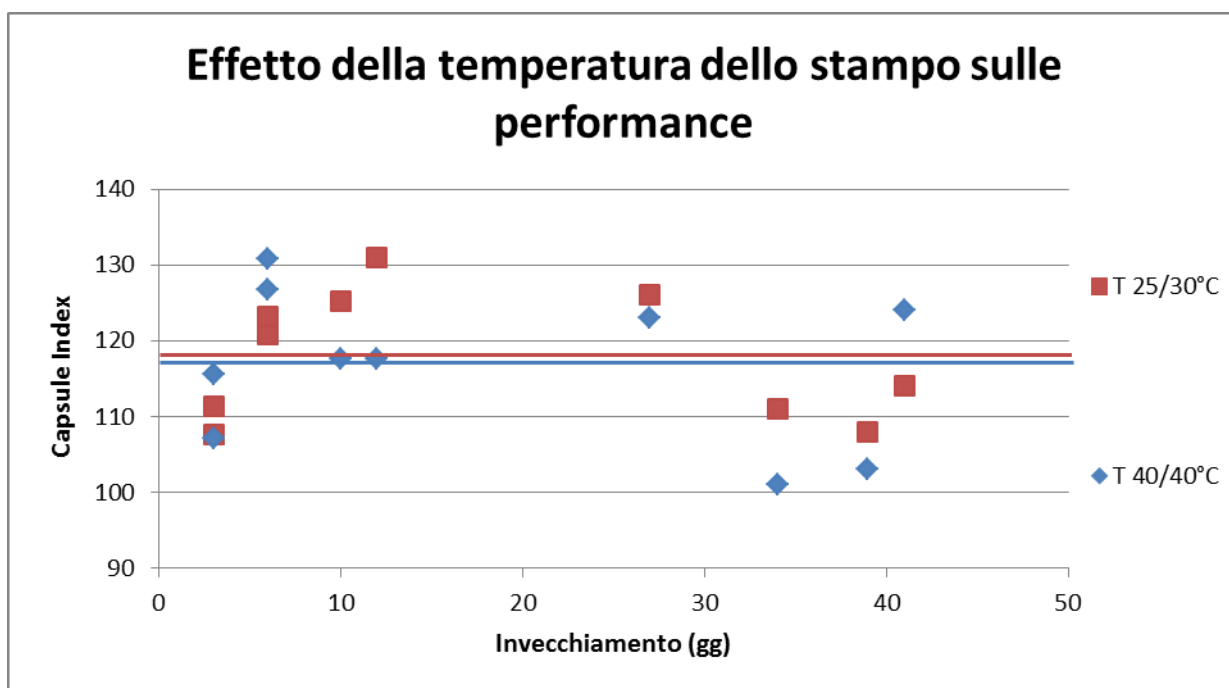


Figura 31 - Grafico relativo all'andamento delle performance in funzione dell'invecchiamento della capsula espresso in giorni per effetto della temperatura dello stampo.

Nel grafico (Figura 31) sono state inserite le due rette corrispondenti ai valori medi del *Capsule Index* per le capsule testate. I valori medi sono risultati essere: 118 per la capsula avente T_{cav.}/T_{pun.} pari a 25/30°C (linea rossa) e 117 per la capsula avente T_{cav.}/T_{pun.} pari a 40/40°C (linea blu). I valori medi del *Capsule Index* sono alti rispetto alle altre capsule

stampate però, in questo caso, le performance non sono influenzate dalla temperatura dello stampo (i valori medi sono circa uguali).

Per i due casi sono stati determinati i valori del grado di cristallinità e densità.

- **Valore medio del grado di cristallinità:** per la capsula con T 25/30°C è $(12 \pm 1) \%$ e per la capsula con T 40/40°C è $(15 \pm 1) \%$.

Come ipotizzato si nota un incremento nel valore del grado di cristallinità per le capsule raffreddate più lentamente (lotto 23). La temperatura di raffreddamento più alta, il tempo ciclo maggiore e l'elevato quantitativo di AM hanno contribuito a questo risultato.

- **Densità media:** $(1,275 \pm 0,001)$ g/ml per entrambe le capsule analizzate.

La piccola differenza nelle performance potrebbe indicare che la coppia di temperature per la cavità e per il punzone possa essere scelta arbitrariamente tra le due proposte. L'ago della bilancia è però nettamente spostato verso la coppia 25/30°C dal momento che non obbligano l'impostazione del parametro tempo ciclo ad alti valori portando così ad un calo della produzione (importante fattore industriale), cosa che invece avviene per la coppia 40/40°C.

Quindi la temperatura dello stampo scelta come ottimale è la coppia 25/30°C.

4.3.4 Tempo ciclo

Questo parametro indica il tempo di produzione di una singola capsula per la macchina utilizzata (CCM-H18) cioè il tempo che intercorre dall'immissione della dose di materiale polimerico nello stampo (nella "giostra" rotante) al distacco della capsula dallo stampo. Variarlo significa aumentare o calare il tempo di permanenza della capsula all'interno dello stampo influenzando così i parametri chimico-fisici della capsula come il grado di cristallinità ed in conseguenza anche l'OTR e la densità.

È stato scelto di stampare capsule con tempo ciclo crescente per cercare di incrementare il valore del grado di cristallinità e degli altri parametri osservandone l'effetto sulle performance.

Per poter verificare l'effetto del tempo ciclo sono stati confrontati i valori di *Capsule Index* ottenuti per le capsule 21, 19 e 22 (Tabella 2) aventi rispettivamente tempo ciclo di 3,2 s, 4,3 s e 7,2 s le cui condizioni di stampaggio differivano solamente per questo fattore.

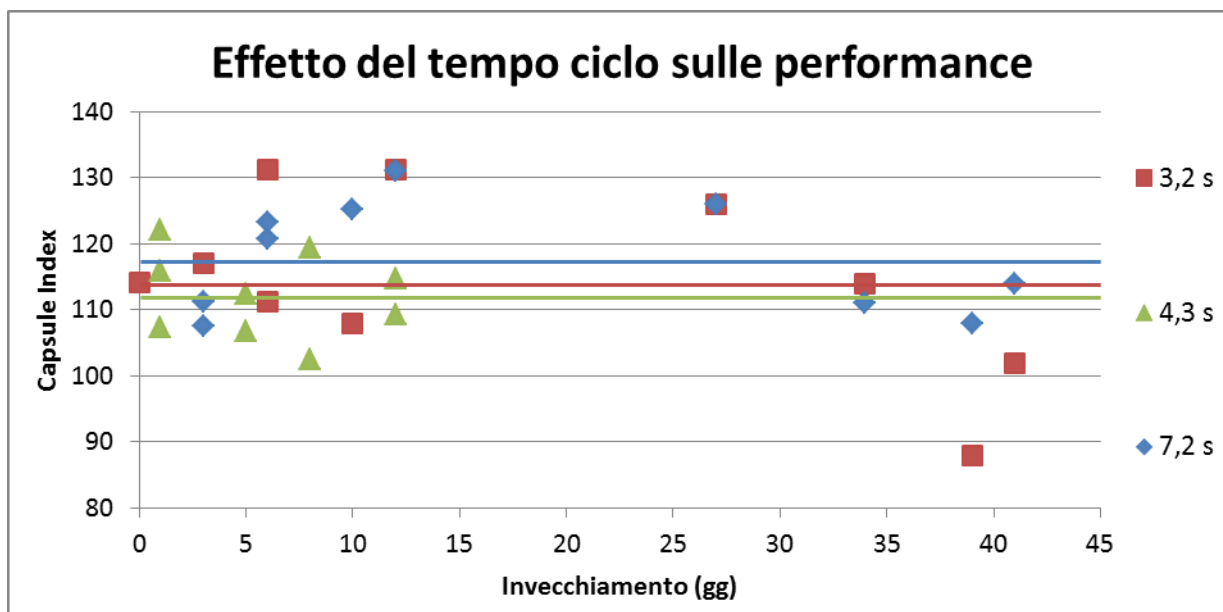


Figura 32 - Grafico relativo all'andamento delle performance in funzione dell'invecchiamento della capsula espresso in giorni per effetto del tempo ciclo.

Nel grafico (Figura 32) sono state inserite le tre rette corrispondenti ai valori medi del *Capsule Index* per le capsule testate. I valori medi sono risultati essere: 114 per la capsula avente t_c 3,2 s (linea rossa), 112 per la capsula avente t_c 4,3 s (linea verde) e 118 per la capsula avente t_c 7,2 s (linea blu). Come si nota dai valori medi le performance non sono particolarmente influenzate dal tempo ciclo tuttavia si nota come i dati ottenuti per le capsule stampate con tempo ciclo maggiore (7,2 s) e minore (3,2 s) siano quelli con le fluttuazioni maggiori.

Per le tre capsule sono stati determinati i valori del grado di densità e cristallinità.

- **Densità media:** per la capsula con t_c 3,2 s è $(1,273 \pm 0,002)$ g/ml, per la capsula con t_c 4,3 s è $(1,274 \pm 0,007)$ g/ml e per la capsula con t_c 7,2 s è $(1,275 \pm 0,001)$ g/ml.

I tre valori di densità possono essere considerati sostanzialmente uguali.

- **Valori del grado di cristallinità medio:** per la capsula t_c 3,2 s è (10 ± 1) %, per la capsula con t_c 4,3 s è (12 ± 1) % e per la capsula con t_c 7,2 s è (12 ± 1) %.

Il grado di cristallinità è risultato essere di poco inferiore per la prova avente la capsula stampata con tempo ciclo di 3,2s come era stato ipotizzato mentre i valori ottenuti per le altre due capsule non c'è differenza.

La piccola differenza delle performance e l'ampia fluttuazione nel tempo dei valori di *Capsule Index* ottenuti per le capsule aventi tempo ciclo di 3,2 s e 7,2s hanno permesso di individuare nel tempo ciclo intermedio (4,3 s) il parametro ottimale.

4.3.5 Condizioni di stoccaggio

Con il termine condizioni di stoccaggio sono state considerate la temperatura (T) e l'umidità relativa (RH%) dell'ambiente in cui le capsule sono state conservate.

È stato scelto di indagare sull'effetto di questi fattori perché in diversi test era stato osservato un andamento anomalo, quasi "casuale" dei valori di *Capsule Index* e si è pensato fosse dovuto alle condizioni di stoccaggio quali l'umidità e la temperatura.

Così sono state poste in stufa, a temperatura ed umidità relativa controllate, alcune capsule (a sufficienza per i test) per verificarne l'effetto sulle performance.

La capsula utilizzata per questo test è stata la capsula 2 per la maggiore stabilità dei suoi risultati di *Capsule Index*. Il valore di RH scelto è stato 50% per entrambe le prove mentre le temperature scelte sono state 22°C (circa temperatura ambiente) per la prova 1 e 50°C per la prova 2 perché risultava essere una temperatura critica per la degradazione del PLA in presenza di acqua (Niaounakis, Kontou, & Xanthis, 2010).

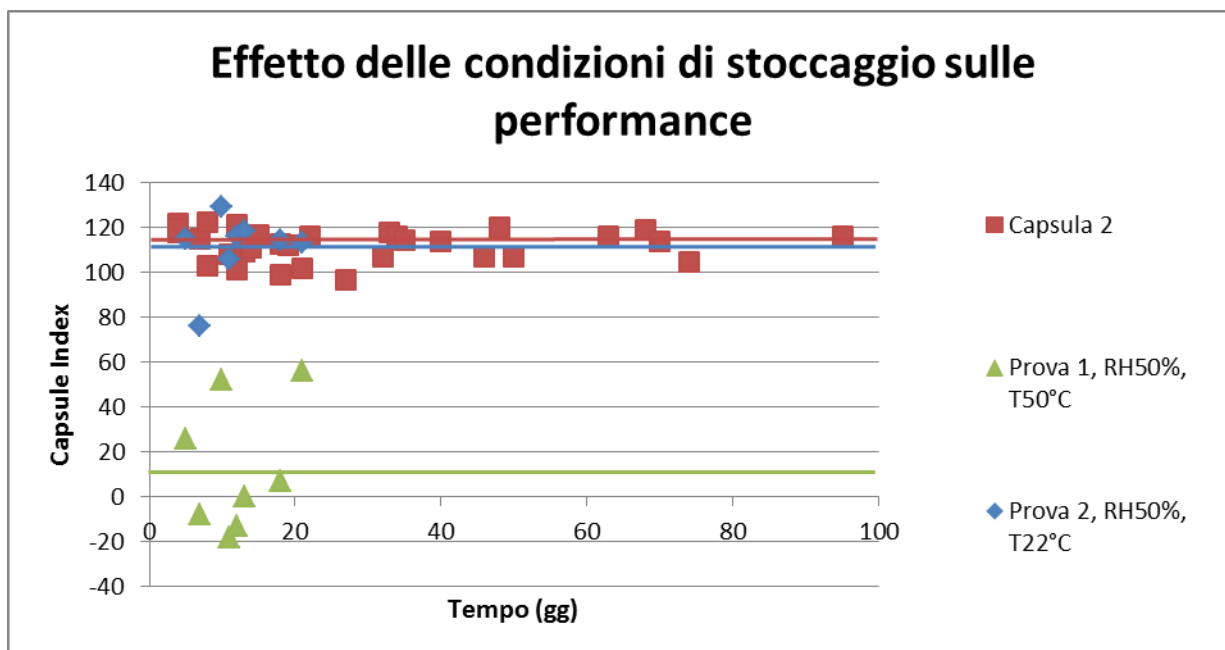


Figura 33 - Grafico relativo all'andamento delle performance in funzione dell'invecchiamento della capsula espresso in giorni per effetto del tempo ciclo. Per la capsula 2 il tempo indica l'invecchiamento, mentre per la prova 1 e Prova 2 indica i giorni passati in stufa.

Nel grafico (Figura 33) sono state inserite le tre rette corrispondenti ai valori medi del Capsule Index per le capsule testate. I valori medi sono risultati essere: 112 per la capsula 2 (linea rossa), 13 per la prova 1 (linea verde) e 111 per la prova 2 (linea blu).

I test effettuati sulle performance indicano quanto siano importanti le condizioni di stoccaggio. Per la prova 1 (a 22°C) il valore di Capsule Index è risultato essere pressoché lo stesso ottenuto per la capsula 2 mentre per la prova 2 (a 50°C) si è ottenuto un valore di circa 9/10 inferiore rispetto a quello della capsula 2 non posta in stufa. In più alcune delle capsule testate in prova 2 causavano il blocco dell'erogazione per via di un cedimento strutturale e, in alcuni casi, della formazione di tagli verticali lungo la parete (Figura 34).



Figura 34 - Esempio di capsula testata per la prova 2 deformata e rotta.

Si è quindi voluto indagare che effetto avesse avuto la degradazione delle capsule sul valore del grado di cristallinità e quindi è stato determinato per alcune capsule poste in stufa a 50°C con RH pari al 50%.

- **Valori del grado di cristallinità medio:** per la capsula 2 è $(10 \pm 1) \%$ mentre per la stessa capsula stoccata ad una temperatura di 50°C , un'umidità relativa del 50% per 47 giorni è risultata essere $(21 \pm 3) \%$.

La degradazione ha dunque portato ad un incremento di circa il doppio del grado di cristallinità.

Quindi è necessario conservare le capsule a temperatura ambiente e preferibilmente in condizioni di bassa (o nulla) umidità.

4.4 Oxygen Transmission Rate

L'Oxygen Transmission Rate (OTR) è la misura del quantitativo di ossigeno che passa attraverso un dato materiale in un certo periodo di tempo. Questo parametro è molto importante per il campo applicativo delle capsule stampate perché il caffè contenuto in esse può risentire dell'effetto della presenza di ossigeno portando ad un deterioramento delle proprietà organolettiche del caffè erogato.

Alle capsule è richiesta una alta proprietà barriera all'ossigeno che nel corso del tirocinio si è cercato di conferirgli modificando il quantitativo di AM ed incrementando il grado di cristallinità.

Sono state scelte le capsule dei lotti 1, 12, 2, 8, 15, 16 e 23 e su queste si è determinato il valore di OTR. Dai loro opportuni confronti si dovrebbe evincere se il PLA, AM, AO, tc e Tcav./Tpun. permettono la variazione (auspicabilmente il calo) di questo valore.

Tabella 5 - Valori di OTR registrati per le capsule dei lotti 1, 2, 8, 12, 15, 16 e 23 presentanti alcuni parametri chiave differenti tra loro.

Capsula	OTR aria medio con errore [cc/(pkg*day)]
1) Geometria B PLA1 AM2 AO1	(0,0112 ± 0,0002)
12) Geometria B PLA2 AM2 AO1	(0,0112 ± 0,0003)
2) Geometria B PLA1 AM3 AO1	(0,0103 ± 0,0004)
8) Geometria B PLA2 AM3 AO1	(0,0104 ± 0,0004)
15) Geometria B PLA2 AM4 AO2	(0,0101 ± 0,0002)
16) Geometria B PLA2 AM4 AO3	(0,0103 ± 0,0002)
23) Geometria B PLA1 AO2 AM4 tc 7,2s Tcav./Tpun. 40/40°C	(0,0099 ± 0,0003)

In Tabella 5 sono riportati i risultati ottenuti per le capsule analizzate ed i risultati sono espressi in cm³ di ossigeno che passano attraverso la capsula (pkg) per giorno.

Sono stati successivamente confrontati i parametri che potessero modificare il valore di OTR:

- **Effetto del PLA:** per quanto si osserva confrontando i risultati ottenuti per le capsule dei lotti 1 e 12, 2 e 8, 15 e 16, si può assumere che le proprietà barriera all'ossigeno non siano influenzate dalla scelta tra le due tipologie di PLA utilizzate.
- **Effetto di AO:** confrontando i risultati ottenuti per le capsule dei lotti 15 e 16 si può assumere che la proprietà barriera all'ossigeno non sia influenzata dall'aumento di AO da AO2 ad AO3).
- **Effetto di AM:** dal confronto dei risultati ottenuti per le capsule dei lotti 12, 8 e 15 caratterizzate da un diverso contenuto di additivo minerale, rispettivamente AM2, AM3 e AM4 si può notare un miglioramento delle proprietà barriera passando da AM2 ad AM3 mentre il valore ottenuto con AM4 risulta analogo a quello ottenuto con AM3. Prove qualitative effettuate con una capsula avente un eccesso di AM (circa il doppio di AM3) indicano un ulteriore miglioramento delle proprietà barriera con valore di OTR pari a (0,0083 ± 0,0002) [cc/(pkg*day)].
- **Effetto di tc e Tcav./Tpun.:** Confrontando i valori ottenuti per le capsule dei lotti 15 e 23 si evince che l'aumento del tempo ciclo e della temperatura di raffreddamento (e conseguentemente come precedentemente evidenziato, del grado di cristallinità) non influiscono a sufficienza sull'OTR. Probabilmente l'incremento del valore del grado di cristallizzazione non è sufficiente per mostrare un effetto sulla permeabilità.

In base alle analisi effettuate ed alle formulazioni scelte per le capsule la quantità di additivo minerale AM risulta l'unico parametro che incrementato possa influenzare positivamente l'OTR. Per il fatto che un aumento di AM porta ad un miglioramento delle proprietà barriera all'ossigeno è stato deciso di scegliere la concentrazione più alta di AM (AM4) come ottimale. Un ulteriore miglioramento dovrebbe essere dato da un incremento significativo del grado di cristallinità.

4.5 Scelta della capsula più performante

Alla luce dei risultati ottenuti e riportati nei paragrafi precedenti è stata scelta la capsula del lotto 15 come la più performante, quella che possiede i parametri migliori. Questo implica avere la geometria di tipo B (la più performante), l'additivo minerale in concentrazione AM4 (un quantitativo crescente di AM migliora sia le performance sia l'OTR e questo additivo ha un basso costo), l'essere costituita da PLA2 (perché è risultato essere il più performante con l'additivo AM in concentrazione AM4), l'additivo AO in concentrazione AO2 (perché permette di ottenere performance migliori che con l'utilizzo di AO1 ed analoghe a quelle ottenute con una maggiore concentrazione AO3 che è stata esclusa perché a parità di performance ottenute con AO2, utilizzando meno additivo si riducono i costi), $T_{cav.}/T_{pun.}$ pari a 25/30 °C (perché comporta una produzione maggiore rispetto alla coppia di temperature 40/40°C) e t_c pari a 4,3 s (perché permette di ottenere performance più alte rispetto a t_c di 3,2 s e produttività maggiore di t_c di 7,2 s).

4.6 Caratterizzazione della capsula più performante

Dopo avere scelto il lotto delle capsule più performanti come descritto nel paragrafo precedente, si è proceduto ad effettuare successive caratterizzazioni:

- DSC: per il calcolo del grado di cristallinità di tutte le parti della capsula e per la determinazione delle temperature caratteristiche (T_g , T_c , T_m).
- DMA: per le analisi in rampa di temperatura (ottenendo il modulo E' , la temperatura di transizione vetrosa T_g e la temperatura di *cold crystallization* T_{cc} oltre che le curve sforzo/deformazione (*Stress/Strain*)).

4.6.1 Caratterizzazione mediante DSC

La caratterizzazione della capsula tramite DSC ha previsto la determinazione del grado di cristallinità delle quattro parti della capsula (indebolimento, parete, flangia e fondello) e la determinazione delle temperature caratteristiche (T_g , T_{cc} , T_m).

È stato scelto di analizzare tutte le componenti della capsula per poter garantire una caratterizzazione completa e, soprattutto, per verificare variazioni del grado di cristallinità dovute a sforzi indotti dalla fase di compressione nello stampo.

Le analisi DSC sono state eseguite tra 30°C e 200°C perché, a seguito di una scansione di temperature più ampia, è stato deciso che questo intervallo fosse sufficientemente ampio per contenere le transizioni di interesse ed escludere possibilità di degradazione del polimero.

La velocità di riscaldamento durante l'analisi è stata impostata a 50°C/min perché per velocità inferiori si riscontrava un picco di cristallizzazione allargato che iniziava a seguito del picco di rilassamento entalpico (dopo T_g) e terminava sovrapponendosi a quello di fusione impedendone l'interpretazione. Con la velocità scelta invece sono stati ottenuti termogrammi più facilmente interpretabili e dai quali fosse possibile ottenere risultati attendibili (tranne che per l'indebolimento, si veda la Figura 35).

Tabella 6 - grado di cristallinità medio con deviazione standard delle quattro parti principali delle capsule del lotto 15.

Parte della capsula 15	Grado di cristallinità medio con deviazione standard (%)
Indebolimento	(32 ± 2)
Parete	(9 ± 2)
Flangia	(8 ± 1)
Fondello	(8 ± 1)

Come si nota in Tabella 6 il grado di cristallinità è risultato essere costante per tutte le parti tranne che per l'indebolimento il cui valore determinato è notevolmente maggiore rispetto a quello delle altre componenti. Questo risultato può essere dovuto al minore spessore della zona dell'indebolimento che, in fase di compressione nello stampo, ha costretto il materiale fuso a passare per uno spazio ristretto comportando uno sforzo maggiore ed un aumento dell'orientazione macromolecolare.

I risultati relativi al grado di cristallinità ottenuti tramite DSC per l'indebolimento possono inoltre essere i meno affidabili perché, come si nota in Figura 35, il termogramma di questa parte della capsula (linea blu) è notevolmente differente da quello ottenuto per le altre componenti. Presenta infatti, a seguito della transizione vetrosa (e del picco di rilassamento entalpico) il picco di cristallizzazione apparentemente sdoppiato che non ne permette la corretta individuazione ed integrazione.

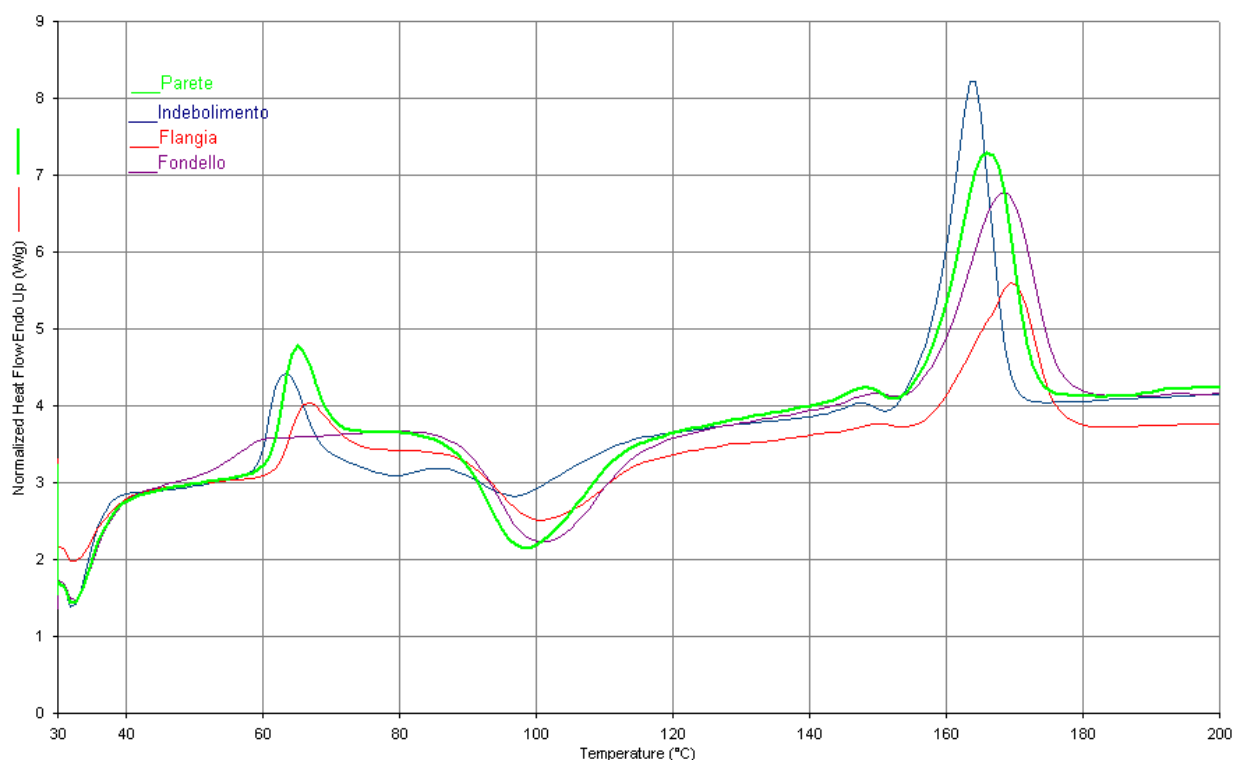


Figura 35 – Esempio dei termogrammi normalizzati per la quantità di campione ottenuti dalle analisi effettuate mediante DSC su campioni provenienti da parete, indebolimento, flangia e fondello delle capsule del lotto 15. Le analisi sono state effettuate da 30°C a 200°C ad una velocità di 50°/min.

Dall'interpretazione dei termogrammi ottenuti sono state determinate le temperature caratteristiche (Tabella 7) per le quattro parti della capsula del lotto 15.

Tabella 7 - Temperature caratteristiche (espresse in °C) e loro deviazioni standard ottenute dall'interpretazione dei termogrammi delle parti delle capsule del lotto 15.

Parte capsula	Tg media ed errore (°C)	Tcc media ed errore (°C)	Tm media ed errore (°C)
Indebolimento	-	(97 ± 1)	(164 ± 1)
Parete	(61 ± 1)	(98 ± 1)	(167 ± 1)
Flangia	(61 ± 1)	(99 ± 1)	(169 ± 1)
Fondello	(58 ± 3)	(99 ± 1)	(168 ± 1)

Per le difficoltà riscontrate e riportate precedentemente per l'indebolimento non è risultato possibile ottenere un valore attendibile di Tg, tuttavia è stato ottenuto per le altre parti della capsula e risultato considerabile come uguale.

La temperatura di cristallizzazione a freddo è risultata essere circa la stessa per le quattro componenti (anche se quella dell'indebolimento risulta paragonabile per sovrapposizione minima degli errori).

Per quanto riguarda la temperatura di fusione sono risultate essere tutte confrontabili ad eccezione di quella ottenuta per l'indebolimento.

4.6.2 Caratterizzazione mediante DMA

Le analisi effettuate mediante DMA sono state eseguite per le capsule del lotto 15 e per le capsule dei lotti 12 e 23 per poter confrontare i risultati. Sono state scelte la capsula di questi lotti 12 e 23 perché reputate agli antipodi come valori del grado di cristallinità e parametri operativi utilizzati per stamparle.

I campioni utilizzati per i test in DMA sono stati ottenuti fustellando orizzontalmente, a forma di osso di cane, la parete delle capsule. Questa parte era l'unica dalla quale potessero ottenersi dei campioni testabili. Tuttavia sono stati riscontrati diversi problemi, infatti numerose prove sono state interrotte a causa della frattura totale o parziale dei campioni. Questo perché durante fustellatura per avere gli ossi di cane c'era la possibilità che si formassero cricche nel

provino. Non è stato possibile analizzare capsule senza additivo AM o con un suo basso quantitativo perché è risultato impossibile evitare di lesionare il provino.

Sono stati eseguiti due tipi di analisi:

- Rampe di temperatura.
- *Stress / Strain* (Sforzo / deformazione).

4.6.2.1 Rampe di temperatura

Come indicato nel paragrafo 3.2.8 le prove sono state effettuate tra 35°C e 110°C a 1°C/min. Le due temperature sono state scelte per poter osservare il comportamento del materiale nel *range* di temperature che va dalla temperatura di stoccaggio a quella di erogazione del caffè. I campioni presentavano lunghezza compresa tra 13 e 14 mm. L'ampiezza della deformazione è stata impostata a 5µm per poter rimanere nella zona di viscoelasticità lineare (con modulo E' costante). Gli altri parametri impostati e riportati nel paragrafo 3.2.8 sono stati scelti in base a precedenti test effettuati su campioni analoghi a base di PLA.

Le curve dinamico-meccaniche in rampa di temperatura sono state ottenute per lo *Storage Modulus* (E'), per il *Loss Modulus* (E'') e *Loss Factor* ($\tan\delta$). I valori di temperatura di transizione vetrosa (T_g) e temperatura di cristallizzazione a freddo (T_{cc}) sono stati ottenuti dalla curva relativa a E'' . Sono stati inoltre ricavati e riportati dalla curva di E' i valori dei moduli a 35°C e 100°C perché queste temperature corrispondono circa a quelle di stoccaggio e di erogazione del caffè.

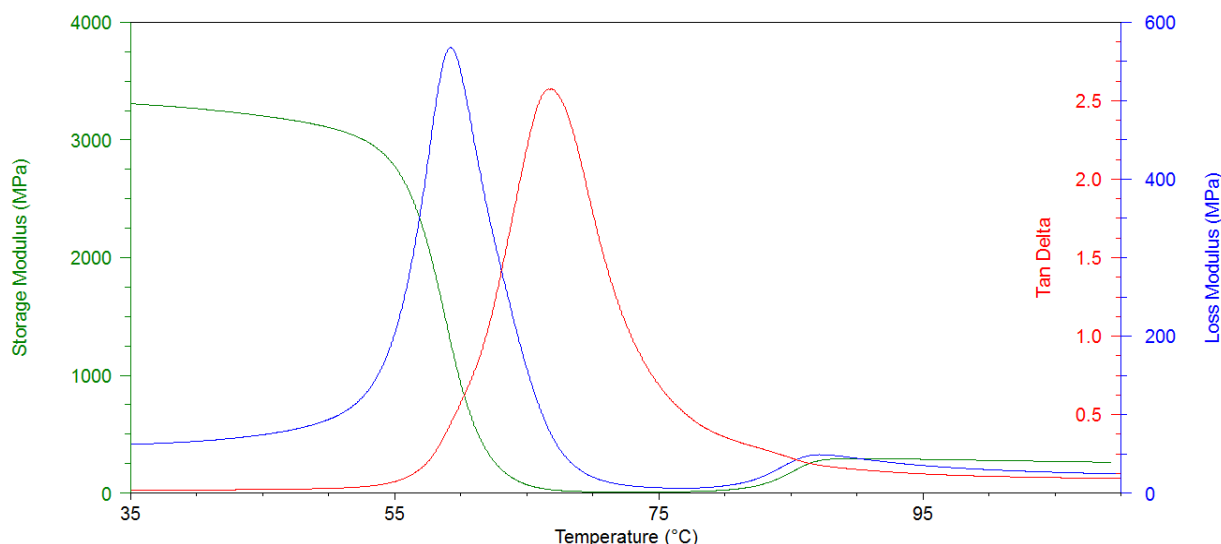


Figura 36 - Curve dinamico-meccaniche in rampa di temperatura del modulo E' , modulo E'' e $\tan \delta$ (Delta) per le capsule del lotto 15 ottenute tra 35°C e 110°C a 1°C/min con ampiezza della deformazione di 5µm, forza di *pre-load* pari a 0,01 N, *Force Track* di 125% e frequenza impostata a 1 Hz.

In Figura 36 sono riportate le curve ottenute per le capsule del lotto 15 relative allo Storage Modulus (E') in verde, Loss Modulus (E'') in blu e Tan delta in rosso. L'incremento del modulo registrato da circa 80°C in poi è imputabile alla cristallizzazione a freddo che tuttavia non riesce a contrastare completamente l'effetto dell'aumento della temperatura (che porta ad un ulteriore calo del modulo fino ai 110°C).

Da queste curve è stato possibile ottenere i dati riportati in Tabella 8.

Tabella 8 – T_g , T_{cc} , E' a 35°C e 100°C ottenuti dalle curve DMA in rampa di temperatura per campioni provenienti dalla parete delle capsule del lotto 15.

Capsula	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	E' (a 35°C) (MPa)	E' (100°C) (MPa)
15	59	87	3300	280

Non è stato possibile eseguire altre prove ed ottenere ulteriori dati a causa dei problemi di ottenimento dei provini (derivanti dalla presenza di cricche al loro interno) e durante l'analisi (rottura parziale o totale del campione).

Rispetto ai valori ottenuti mediante DSC il valore di T_g risulta essere lo stesso mentre la T_{cc} è inferiore di circa 10°C. Questo può essere dovuto a differenze dei due metodi di analisi ed alla tipologia dei campioni. Vista la difficoltà nell'ottenimento dei provini e alla possibile

presenza di cricche nei provini usati per DMA, la Tcc ottenuta tramite DSC è forse la più affidabile.

È importante notare il crollo del modulo E' di circa 9/10 passando da 35°C a 100°C.

Le curve ed i valori caratteristici sono stati confrontati con quelli ottenuti da provini (ossi di cane) delle capsule appartenenti al lotto 12.

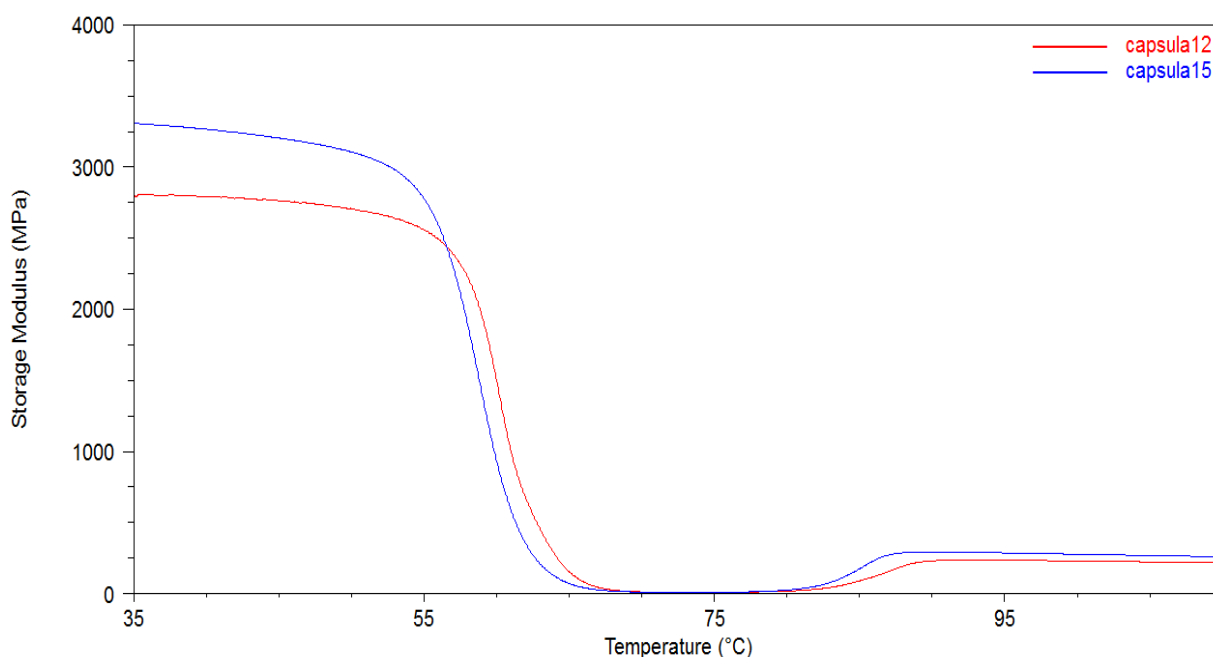


Figura 37 - Curve dinamico-meccaniche in rampa di temperatura del modulo E' per le capsule dei lotti 12 e 15 ottenute tra 35°C e 110°C a 1°C/min con ampiezza della deformazione di 5 μ m, forza di *pre-load* pari a 0,01 N, *Force Track* di 125% e frequenza impostata a 1 Hz.

Come si può notare in Figura 37 l'andamento della curva ottenuta per le capsule del lotto 12 (in rosso) è lo stesso (come atteso) ottenuto per le capsule del lotto 15. Le differenze tra le due curve si osservano visivamente, tuttavia è più facile notarle dai risultati riportati in Tabella 9.

Tabella 9 - T_g , T_{cc} , E' a 35°C e 100°C ottenuti dalle curve DMA in rampa di temperatura per campioni provenienti dalla parete delle capsule dei lotti 12 e 15.

Capsula	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	E' (a 35°C) (MPa)	E' (100°C) (Mpa)
15	59	87	3300	280
12	62	89	2800	230

Si nota che sia la T_g che la T_{cc} non differiscono di molto (2-3°C). I moduli invece sono notevolmente differenti, specialmente il valore di E' a 35°C. Il modulo E' a 35°C della capsula appartenente al lotto 15 è superiore di circa 500 MPa rispetto a quello della capsula del lotto 12 mentre il modulo E' a 100°C è superiore di circa 50 MPa. Inoltre si nota che la cristallizzazione a freddo per la capsula del lotto 15 inizia prima che per la capsula del lotto 12 e permette il raggiungimento di un valore più alto del modulo E' . Entrambe le differenze sono giustificabili con il diverso quantitativo di AM presente nelle due capsule. Il modulo E' a 35°C è infatti superiore per la capsula del lotto 15 perché in questa è presente una maggiore quantità di additivo minerale (AM4) che nella capsula del lotto 12 (AM2) il quale ha l'effetto di incrementare il modulo. Per quanto riguarda la differenza nella zona della curva di cristallizzazione a freddo, il maggiore quantitativo di AM, grazie alle sue proprietà nucleanti, permette che il fenomeno sia più veloce per la capsula del lotto 15. Inoltre con questi campioni si raggiungono i più alti valori del modulo E' .

Le analisi in rampa di temperatura complete mediante DMA sono state ottenute solamente per le capsule dei lotti 12 e 15 perché le difficoltà riscontrate durante la preparazione dei campioni e durante le analisi hanno portato alla rottura di tutti i provini derivanti dalle capsule del lotto 23.

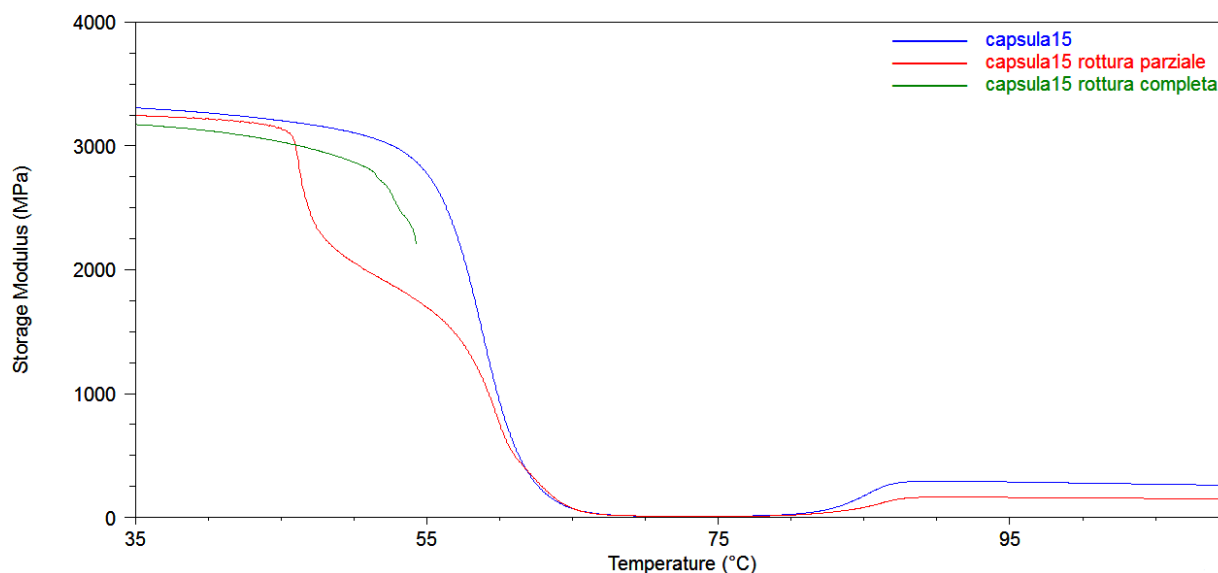


Figura 38 – Esempio degli effetti delle problematiche riscontrate nell'ottenimento delle curve dinamico-meccaniche in rampa di temperatura del modulo E' per la capsula del lotto 15 ottenute tra 35°C e 110°C a 1°C/min con ampiezza della deformazione di 5μm, forza di *pre-load* pari a 0,01 N, *Force Track* di 125% e frequenza impostata a 1 Hz.

In Figura 38 si possono notare alcuni degli effetti dei problemi riscontrati per le capsule del lotto 15. La curva rossa è arrivata al termine dell'analisi tuttavia presenta un flesso non atteso intorno ai 40°C. Al termine dell'analisi, osservando il provino utilizzato si notava una frattura parziale nella zona centrale. Dato che l'andamento della curva prima e dopo il suddetto flesso è risultato essere analogo a quello della curva blu si può ipotizzare che l'andamento inaspettato (il flesso) sia stato dovuto alla frattura parziale del provino che ha causato un calo dell'area utile su cui era applicata la tensione ed a parità di deformazione applicata un calo del modulo. Successivamente si è osservato un calo meno accentuato per effetto della resistenza della parte non fratturata e della temperatura.

La curva riportata in verde rappresenta il risultato dell'analisi di un provino della capsula del lotto 15 fratturatosi al termine della curva stessa (circa a 50°C) molto probabilmente a causa di cricche presenti nel campione.

Quelli riportati sono solo alcuni dei provini analizzati che non hanno avuto esito positivo.

4.6.2.2 Stress / Strain

Le curve *stress / strain* (sforzo / deformazione) sono tipiche di ogni materiale e rientrano nei test di caratterizzazione meccanica. Da esse è possibile ottenere informazioni sul campo di sforzo permesso per rimanere nella zona elastica (lineare) al cessare del quale il provino non subisce deformazioni permanenti.

Queste curve sono state utilizzate per confrontare il diverso comportamento del materiale di cui sono state formate le capsule del lotto 15 a diverse temperature e per confrontarlo con quello del materiale di cui sono fatte le capsule dei lotti 12 e 23 a parità di temperatura per verificare anche l'effetto degli additivi.

Per fare ciò sono state eseguite due prove:

- **“Prova 1”**: in condizioni isoterme a 35°C, si aumenta la deformazione del campione di 0,05% *strain*/min impostando la deformazione massima raggiungibile al 2%.
- **“Prova 2”**: in condizioni isoterme a 55°C, si aumenta la deformazione del campione di 0,05% *strain*/min impostando la deformazione massima raggiungibile al 2%.

I parametri operativi sono stati riportati nel paragrafo 3.2.8. Per la prova 1 è stato scelto di impostare la temperatura a 35°C perché circa pari alla temperatura di stoccaggio mentre

quella della prova 2 è stata impostata a 55°C perché questa è la temperatura critica alla quale sono terminate molte delle prove fallite in precedenza.

Di seguito sono riportate le curve *stress / strain* effettuate con il materiale di cui è costituita la capsula del lotto 15 (Figura 39).

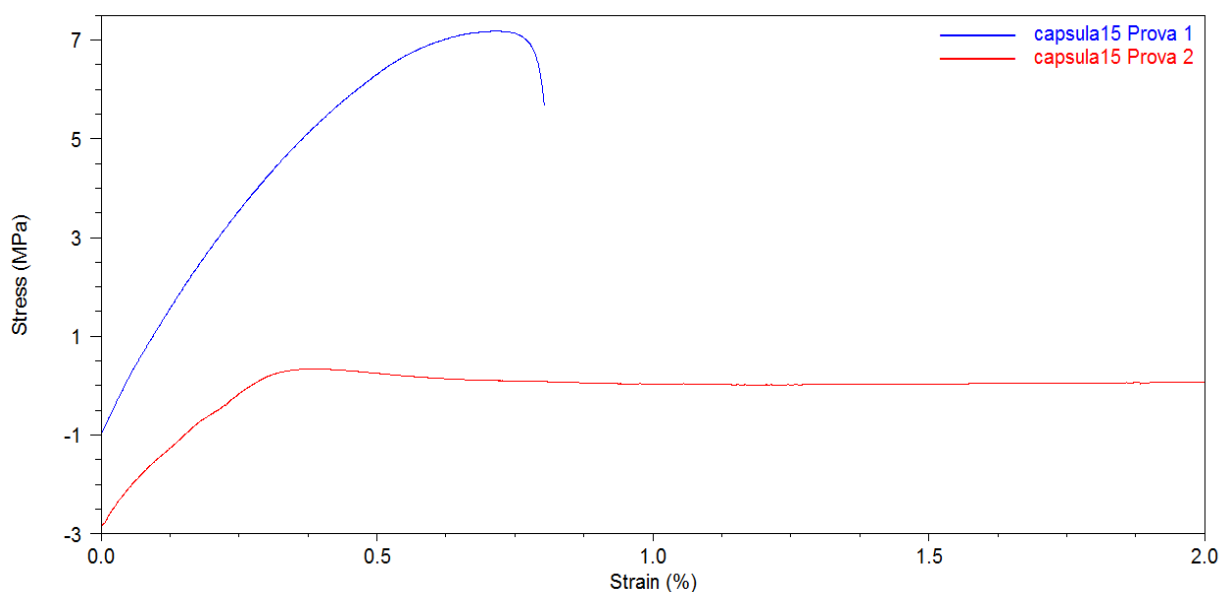


Figura 39 – Curve *stress / strain* ottenute condizionando il campione del lotto 15 a 35°C (in blu) oppure a 55°C (in rosso) per 0,5 min.

Come si può osservare dalla figura le due curve sforzo / deformazione partono da valori negativi. Questo è forse dovuto ad una contrazione del provino dovuta ad un suo rilassamento (imposto dalla curvatura iniziale del campione) oppure dalla cristallizzazione a freddo (di piccola intensità) che avviene alle due temperature scelte (più marcata per la prova 2 a 55°C, in rosso).

Si può notare come per la prova 1 (in blu) non si raggiunga il 2% di allungamento massimo impostato a causa della maggiore rigidità del campione a temperatura minore (inferiore della temperatura di transizione vetrosa). Il valore massimo raggiunto di sforzo applicato è risultato essere molto maggiore che per la prova 2, cioè è dovuto alla maggiore rigidità derivante dalla minore temperatura (e conferita dalla formulazione scelta).

Durante la conduzione della prova 2 invece (in rosso) si arriva alla deformazione massima impostata (2%) perché la temperatura a cui si lavora è prossima alla temperatura di

transizione vetrosa (forse già nel flesso della transizione) e quindi il materiale è risultato più facilmente deformabile. Questo è stato confermato dal basso valore di sforzo richiesto (prossimo allo 0) per deformare il provino.

Come previsto, a parità di deformazione per le due prove è richiesto uno sforzo notevolmente inferiore per deformare il provino nella prova 2.

Fatto il confronto tra le due prove eseguite per le capsule del lotto 15 sono state eseguite le due prove anche per le capsule dei lotti 12 e 23 le cui curve *stress / strain* sono state riportate a confronto con quelle ottenute precedentemente.

1) Confronto “Prova 1” (35°C)

Il confronto delle curve *stress / strain* ottenuto a 35°C per le capsule appartenenti ai lotti 12, 15 e 23 è riportato in Figura 40.

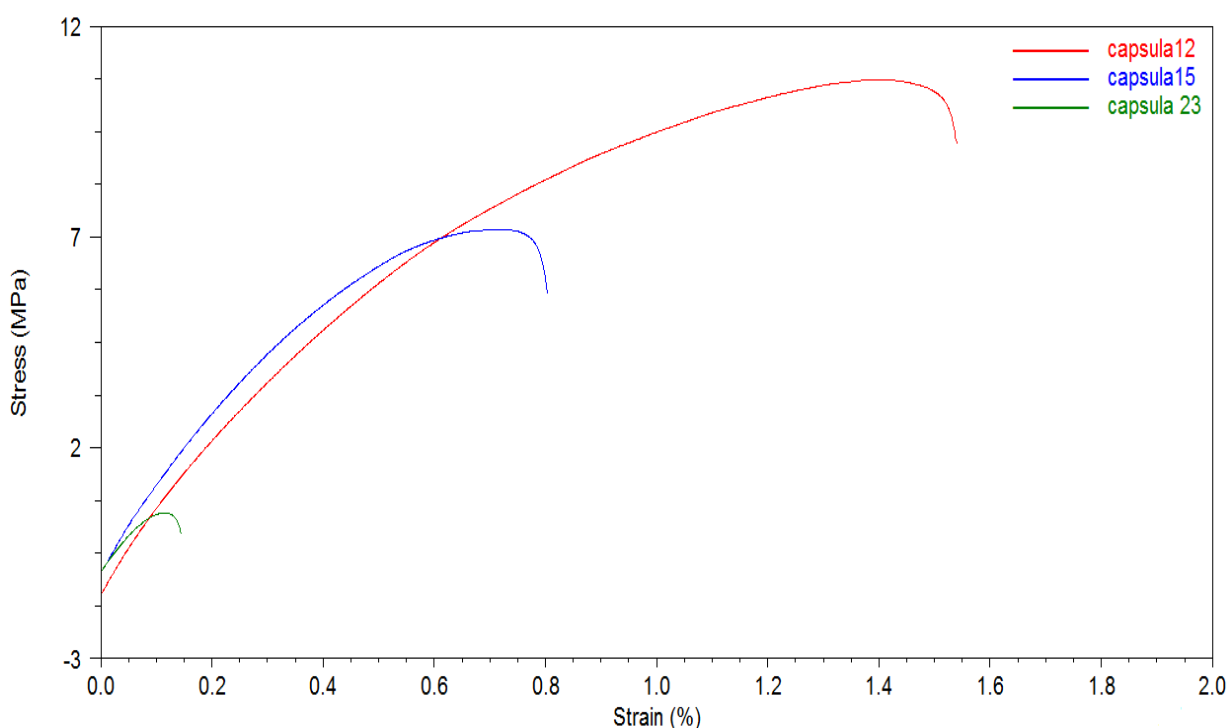


Figura 40 - Curve *stress / strain* ottenute condizionando il campione dei lotti 12 (rosso), 15 (blu) e 23 (verde) a 35°C per 0,5 min.

Come si può notare dalle curve nessuno dei tre provini è arrivato all'allungamento massimo impostato a causa dell'alta rigidità dei materiali a 35°C. L'analisi eseguita sul provino della

capsula del lotto 23 ha registrato il minore allungamento necessario per portare alla rottura del campione. Questo risultato non sorprende dato che la capsula di questo lotto è quella più rigida di tutte per via del maggiore grado di cristallinità e della quantità di additivo minerale presente in essa.

La curva rossa è quella ottenuta analizzando il campione derivante dal lotto 12 ed è quella che ha raggiunto un allungamento maggiore prima che il campione si rompesse. La capsula costituita con il materiale di tale lotto presenta infatti il minore quantitativo di AM (che incrementa la rigidità ed aumenta il grado di cristallinità).

La curva *stress / strain* ottenuta per la capsula del lotto 15 è risultata terminare con la rottura del provino ad un allungamento intermedio, compreso tra quelli massimi dei campioni delle altre due capsule (avendo la capsula stessa proprietà chimico-fisiche intermedie).

2) Confronto “Prova 2” (55°C)

Il confronto delle curve *stress / strain* ottenute alla temperatura di 55°C per le capsule dei lotti 12, 15 e 23 è riportato in Figura 41.

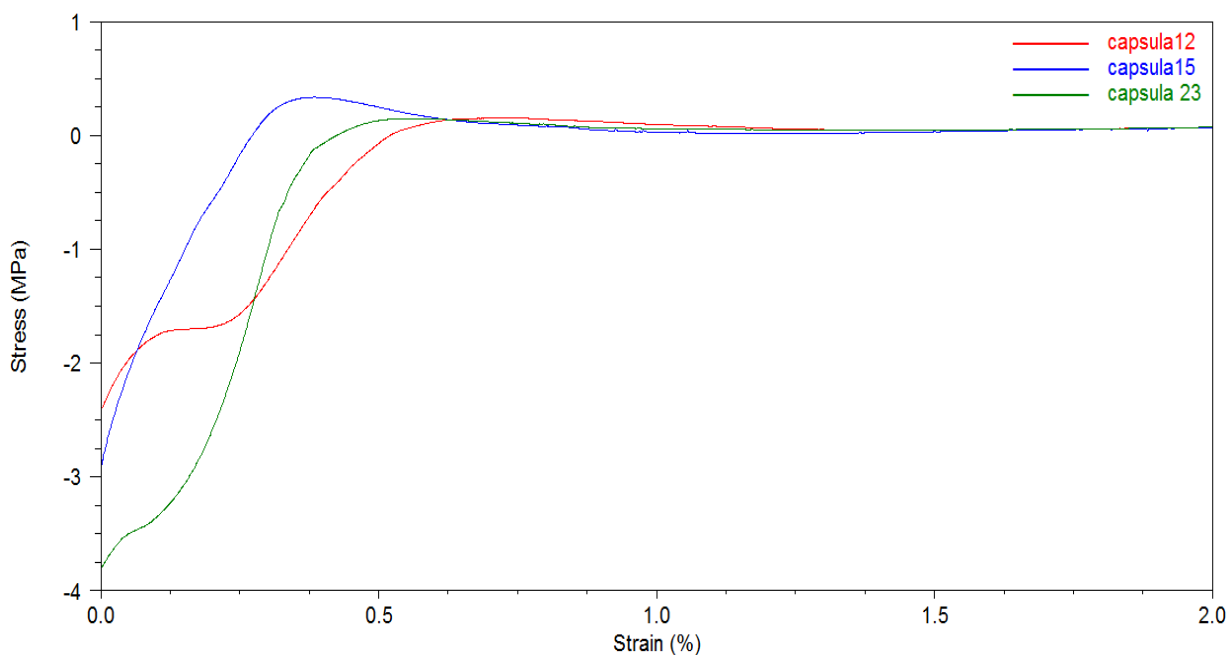


Figura 41 - Curve *stress / strain* ottenute condizionando il campione dei lotti 12 (rosso), 15 (blu) e 23 (verde) a 55°C

Come si può notare dalle curve tutte e tre le analisi sono arrivate all'allungamento massimo impostato per via del calo della rigidità derivante dalla temperatura di analisi maggiore rispetto alla prova precedente (55°C anziché 35°C). L'andamento sigmoidale ottenuto nella prima parte dell'analisi (fino a circa un allungamento dello 0,7%) per le curve ottenute per i campioni della capsula dei lotti 12 (curva rossa) e 23 (curva verde) può essere imputabile alla rottura parziale dei provini durante l'analisi confermando le difficoltà riscontrate anche per le prove precedenti (curve in rampa di temperatura).

Per tutte e tre le capsule l'andamento delle curve *stress / strain* è risultato essere analogo per allungamenti superiori allo 0,7% e prossimo ad un valore nullo di sforzo. Questo significa che a 55°C per deformare i provini di questi campioni più dello 0,7% è necessario applicare uno sforzo minimo per arrivare alla deformazione massima.

Il campione della capsula del lotto 12 (la cui curva è raffigurata in rosso) potrebbe essersi fratturato parzialmente ad un allungamento di circa 0,1% a causa di cricche presenti in esso e formatesi in fase di ottenimento del provino dalla parete della capsula. Forse a causa di questo fenomeno non è stato possibile evidenziare il comportamento atteso da questo materiale cioè che fosse necessario uno sforzo minore per ottenere lo stesso allungamento rispetto alle altre capsule più rigide.

Analogamente per la capsula del lotto 23 (la cui curva è raffigurata in verde) il suo provino potrebbe essersi fratturato parzialmente ad un allungamento inferiore dello 0,1% a causa di cricche presenti in esso e formatesi in fase di ottenimento del campione dalla parete della capsula. Il suo comportamento atteso sarebbe stato quello di richiedere uno sforzo maggiore rispetto alle altre capsule a parità di allungamento (essendo la capsula appartenente a questo lotto quella più rigida).

In conclusione, nonostante le difficoltà riscontrate, è stato possibile ottenere sia curve in rampa di temperatura sia curve *stress / strain* per la capsula del lotto 15 (scelta come ottimale) e si è riusciti a confrontarne i risultati con altre capsule stampate (appartenenti ai lotti 12 e 23).

5. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato cercato di incrementare le prestazioni di capsule in PLA ottimizzandone i parametri di processo usati per il loro stampaggio in continuo a compressione. Come indice di questo miglioramento sono state testate le performance in macchina d'erogazione delle capsule (esprese in termini di Capsule Index) e sono state verificate le proprietà chimico-fisiche. Per poter verificare gli effetti dei singoli parametri operativi sono stati effettuati confronti tra i test di diversi lotti di capsule la cui unica differenza nello stampaggio fosse il parametro stesso in analisi, a parità dunque di altre condizioni di stampaggio.

Per poter determinare il grado di cristallinità è stato ricercato un metodo alternativo alla DSC (attualmente in uso) che fosse più veloce ma altrettanto affidabile e accurato, e che desse risultati riproducibili. I metodi scelti per il confronto con la DSC sono stati quello FT-IR ATR e quello della bilancia di Mohr per la misura della densità. Sono stati determinati i valori del grado di cristallinità per gli stessi campioni ed il risultato ottenuto è stato che per tutte le capsule stampate in questo tirocinio i due metodi alternativi proposti non siano risultati confrontabili con la DSC. Di conseguenza il valore del grado di cristallinità determinato per verificare gli effetti su di esso della variazione dei parametri di processo è stato determinato tramite DSC e questa tecnica sarà utilizzata anche per le prove future.

Il primo parametro di cui sono stati investigati gli effetti sulle performance è stata la geometria della capsula. Dai risultati ottenuti per le tre geometrie investigate (A, B e C) e riportati in tesi è stato possibile individuare nella geometria B quella ottimale, che permetteva cioè l'ottenimento delle performance migliori (in termini di Capsule Index più alto). La diversa geometria non ha influenzato nessun parametro chimico-fisico.

Successivamente è stato indagato l'effetto del PLA scegliendo di utilizzare due materiali a catena macromolecolare di lunghezza differente. L'effetto sulle performance è risultato essere il medesimo per i due materiali, la scelta tra PLA1 e PLA2 è stata fatta in base ad effetti combinati di più parametri. Infatti fino ad una concentrazione di AM pari ad AM3 risultava essere ottimale PLA1 mentre per la concentrazione AM4 è risultato migliore PLA2 che infine è stato scelto come prodotto migliore. Il PLA1 è caratterizzato da catena macromolecolare più corta e comporta un lieve aumento del grado di cristallinità. La scelta del PLA non ha modificato il valore di OTR misurato.

Per quanto riguarda l'effetto dell'additivo AM è stato notato un deciso aumento delle performance incrementando la concentrazione dell'additivo in formulazione. Il grado di cristallinità non è stato influenzato dalla variazione di AM. Si nota invece dalle analisi effettuate mediante DMA un aumento del modulo E' dovuto all'effetto dell'aumento della concentrazione di AM che conferisce una maggiore rigidità. AM è risultato essere l'unico parametro operativo avente un effetto marcato, e positivo, sul valore di OTR e per questo motivo è stata scelta la concentrazione AM4 come ottimale.

L'additivo organico è risultato essere necessario per il distacco delle capsule dallo stampo (condizione verificatasi dalle capsule del lotto 7 che, non contenendo l'additivo in formulazione, non si distaccavano dallo stampo). Per quanto riguarda la concentrazione più performante è stata scelta la concentrazione AO2 perché migliore di quella AO1 e perché le capsule aventi concentrazione AO3 hanno riportato performance analoghe alla formulazione AO2 e industrialmente è meglio scegliere la concentrazione minore per ridurre l'uso di un additivo costoso. Questo additivo di natura organica non ha portato variazioni nel grado di cristallinità e nel valore di OTR.

Successivamente è stato verificato l'effetto della temperatura di raffreddamento. Come ipotizzato un incremento della temperatura causa un raffreddamento più lento che non ha portato ad un miglioramento delle performance ma soltanto ad un incremento del grado di cristallinità. È stata scelta la coppia di temperature 25/30°C (cavità/punzone) come ottimale perché permette di stampare le capsule con tempo ciclo inferiore. Inaspettatamente questo parametro non ha influenzato il valore di OTR, probabilmente l'incremento registrato del grado di cristallinità non è stato sufficientemente alto da permettere una minore impermeabilità.

Il tempo ciclo invece ha mostrato un incremento nelle performance delle capsule testate al crescere del tempo scelto. Tuttavia è stato considerato 4,3 s come ottimale perché permetteva di ottenere fluttuazioni minori dei valori di Capsule Index ed evitava il calo della produttività particolarmente evidente per un tempo di 7,2 s. Il grado di cristallinità è aumentato leggermente passando dalla capsula stampata con tempo ciclo di 3,2 s a quella stampata con tempo ciclo di 4,3 s ma non è variato passando da 4,3 s a 7,2 s. La variazione del tempo ciclo non ha permesso di ottenere miglioramenti delle proprietà barriera.

I test effettuati sulle performance hanno mostrato a volte andamenti che sembravano “casuali” che sono stati attribuiti alle condizioni di stoccaggio. La verifica di questa ipotesi ha portato a

definire l'importanza delle condizioni di stoccaggio mostrando che alla temperatura di 50°C ed umidità relativa del 50% il PLA degrada per via idrolitica, come mostrato dal raddoppio del grado di cristallinità con contemporaneo calo drastico delle performance.

In base alle conclusioni tratte è stata individuata la capsula del lotto 15 come la più performante caratterizzata da una geometria di tipo B, la presenza dell'additivo AM in concentrazione AM4, quella dell'additivo AO in concentrazione AO2, l'utilizzo del materiale PLA2, Tcav./Tpun. di 25/30°C e tc di 4,3 s.

Le analisi DMA e DSC effettuate sulle capsule di questo lotto ne hanno permesso la sua caratterizzazione con ottenimento delle temperature caratteristiche. I confronti con le capsule dei lotti 12 e 23 hanno confermato gli effetti ipotizzati dei parametri di processo sulla loro rigidità. Un aumento della concentrazione di AM, un aumento del grado di cristallinità e della temperatura di raffreddamento portano ad un incremento della rigidità della capsula.

In conclusione è stata identificata la geometria ottimale della capsula assieme alla sua formulazione oltre che i parametri che permettono l'ottenimento di performance migliori e quindi una maggiore stabilità termica. Un possibile miglioramento potrebbe essere ottenuto cercando di incrementare ulteriormente il grado di cristallinità delle capsule possibilmente senza inficiare il tempo ciclo e quindi la produttività del processo.

6. BIBLIOGRAFIA

- Allahvaisi, S. (2012). Polypropylene in the Industry of Food Packaging. In D. F. Dogan, *Polypropylene*. Shangai, Cina: InTech.
- Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S. E., & Tsuji, H. (2010). *Poly(lactic acid) synthesis, structure, properties, processing, and application*. (R. F. Grossman, & D. Nwabunma, A cura di) Hoboken, New Jersey, U.S.A: John Wiley & Sons, Inc.
- Beverfood. (2018, Aprile 26). (Beverfood.com Edizioni Srl) Tratto il giorno Agosto 4, 2018 da https://www.beverfood.com/ico-mercato-mondiale-caffe-produzione-stimata-2017-18-160-mni-sacchi_zwd_110195/
- Beverfood2. (2018, Marzo 19). *Beverfood*. Tratto il giorno Agosto 4, 2018 da https://www.beverfood.com/mercato-italiano-caffe-i-principali-gruppi-competitori_zwd_105994/
- Birgit, B., John R., D., & Dec, S. F. (2006, Ottobre 23). Infrared Spectroscopic Determination of Lactide Concentration in Polylactide: An Improved Methodology. *American Chemical Society*, 39(26), 9302-9310.
- CiAl. (2018). *Consorzio Imballaggi Alluminio*. Tratto il giorno Agosto 6, 2018 da [cial.it](http://www.cial.it/le-caratteristiche-dellalluminio/): <http://www.cial.it/le-caratteristiche-dellalluminio/>
- CiAl2. (2018). *Consorzio Imballaggi Alluminio*. Tratto il giorno Agosto 6, 2018 da [cial.it](http://www.cial.it/raccolta-e-riciclo-capsule-del-caffe/): <http://www.cial.it/raccolta-e-riciclo-capsule-del-caffe/>
- Codari, F., Lazzari, F., Soos, M., Storti, G., Morbidelli, M., & Moscatelli, D. (2012, Giugno 29). Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid). *Elsevier su Science Direct*, 97, 2460-2466.
- Colusso, E. (2012). Preparazione e caratterizzazione di sistemi compositi in polimeri biodegradabili e idrossiapatite per la realizzazione di scaffold. Padova, Italia/Padova.
- Commissione Europea. (2018, Maggio 28). Plastica monouso: nuove norme UE per ridurre i rifiuti marini. Bruxelles, Belgio.

- Cruciani, L. (2013). SINTESI, MODIFICA E CARATTERIZZAZIONE DI POLIMERI DA FONTI RINNOVABILI. Bologna, BO, Italia.
- De Franco, G. (2017, Settembre 19). *Beverfood*. (A. U. Giandomenico De Franco, A cura di) Tratto il giorno Agosto 4, 2018 da https://www.beverfood.com/competitive-data-mercato-cialde-capsule-caffe-italia-2016_zwd_91723/
- Elia, P. (2015). STUDIO E COMPARAZIONE DELLA FUNZIONALITÀ DI NUOVE CAPSULE DA CAFFÈ POLIMERICHE MONOMATERIALE PRODOTTE CON TECNOLOGIA A COMPRESSIONE. Rimini, RN, Italia.
- Garlotta, D. (2001, Aprile). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- Grana, G. (2009). Il mercato delle macchine da caffè per uso familiare - Lo sviluppo del piano di marketing. Bologna, BO, Italia.
- Griseri, P. (2015, Ottobre 26). *Affari e Finanza*. Tratto il giorno Agosto 5, 2018 da LaRepubblica.it: http://www.repubblica.it/economia/affari-e-finanza/2015/10/26/news/caff_nel_risiko_c_anche_litalia_i_colossi_allattacco_dei_marchi-125967428/
- Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., & Randall, J. (2005). Polylactic Acid Technology. In M. Amar K., M. Manjusri, & D. Lawrence T., *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites* (I ed., p. 527-578). Boca Raton: CRC Press.
- Lim, L.-T., Auras, R., & Rubino, M. (2008, Maggio 6). Processing technologies for poly(lactic acid). *ScienceDirect*, 33(8), 820-852.
- Lorusso, E. (2013, Giugno 23). Nespresso contro le cialde low cost-Nuovo fronte nella guerra del caffè tra la multinazionale elvetica e Mondelez International. *Panorama*.
- McNeill, I., & Leiper, H. (1985). Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Elsevier in Science Direct*, 11(4), 309-326.

- Meaurio, E., Lopez-Rodriguez, N., & Sarasua, J. R. (2006, Settembre 20). Infrared Spectrum of Poly(L-lactide): Application to Crystallinity Studies. *American Chemical Society*, 39(26), 9291-9301.
- Niaounakis, M., Kontou, E., & Xanthis, M. (2010, Aprile 15). Effects of Aging on the Thermomechanical Properties of Poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 119(1), 472-481.
- Nurul Huda, M., Dragaun, H., Bauer, S., Muschik, H., & Skalicky, P. (1985, Febbraio 21). A study of the crystallinity index of polypropylene fibres. *Colloid and Polymer Science*, 263(9), 730-737.
- SACMI. (2017, Marzo 24). *www.sacmi.com*. Tratto il giorno Agosto 6, 2018 da <http://www.sacmi.com/it-IT/Area-News/Notizie-per-settore/Tutti-i-settori/Multilayer-compression-moulding--la-rivoluzione-Sacmi-nel-settore-coffee-capsule.aspx?idC=61113&idO=26568&LN=it-IT>
- Sarong. (2018). *Coffee Division*. Tratto il giorno Agosto 6, 2018 da sarongcapsulecaffè: <http://www.sarongcapsulecaffè.it/>
- Soccio, M. (2008). Sintesi, caratterizzazione e correlazioni proprietà-struttura di poliesteri innovativi per usi speciali. Bologna, BO, Italia.
- USDA. (2018, Giugno). *Coffee: World Markets and Trade*. Tratto il giorno Agosto 4, 2018 da sito web USDA: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>
- Wen You, Z., Bin, D., Min, W., & Wai Lam, C. (2011). Isothermal and Non-isothermal Crystallization Kinetics of Poly(L-Lactide)/Carbonated Hydroxyapatite Nanocomposite Microspheres. In InTech, *Diverse industrial applications of nanocomposites* (p. 231-260). Hong Kong, China/Hong Kong: Dr. Boreddy Reddy.
- Yoo, D. K., kim, D., & Lee, D. S. (2005, Gennaio 20). Reaction Kinetics for the Synthesis of Oligomeric Poly(lactic acid). *Springer*, 13(1), 68-72.